

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/40009-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 04140	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 09/05/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 10/05/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/EP 93/03205A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C08G73/02 D21H17/56

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C08G D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 074 558 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 23. März 1983 siehe Ansprüche 1-3 ---	1-6
A	EP,A,0 471 594 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 19. Februar 1992 siehe Ansprüche 1-24 ---	1-6
A	FR,A,2 280 670 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 27. Februar 1976 siehe Ansprüche 1-3 & DE,C,24 36 386 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) in der Anmeldung erwähnt --- -/-	1-6

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Februar 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10. 03. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glanddier, A

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 230 (C-365)(2286) 9. August 1986 & JP,A,61 064 324 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD) siehe Zusammenfassung ----	1-6
A	DE,A,24 34 816 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 5. Februar 1976 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2 -----	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT I

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/03205

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0074558	23-03-83	DE-A- 3135830	24-03-83
		AU-B- 550211	06-03-86
		AU-A- 8815082	17-03-83
		CA-A- 1196454	12-11-85
		JP-A- 58057436	05-04-83
		US-A- 4450045	22-05-84
EP-A-0471594	19-02-92	AU-A- 8251291	20-02-92
		CA-A- 2049383	18-02-92
		JP-A- 5025272	02-02-93
		US-A- 5278255	11-01-94
FR-A-2280670	27-02-76	DE-A- 2436386	12-02-76
		AU-A- 8296775	13-01-77
		BE-A- 831757	26-01-76
		CA-A- 1063276	25-09-79
		CH-A- 597279	31-03-78
		GB-A- 1506885	12-04-78
		JP-C- 1436990	25-04-88
		JP-A- 58197399	17-11-83
		JP-B- 62044080	18-09-87
		JP-C- 1340079	29-09-86
		JP-A- 51037200	29-03-76
		JP-B- 58036002	06-08-83
		NL-A- 7509040	02-02-76
		SE-B- 450959	17-08-87
DE-C-2436386	12-02-76	DE-A, C 2436386	12-02-76
		AU-A- 8296775	13-01-77
		BE-A- 831757	26-01-76
		CA-A- 1063276	25-09-79
		CH-A- 597279	31-03-78
		FR-A, B 2280670	27-02-76
		GB-A- 1506885	12-04-78
		JP-C- 1436990	25-04-88
		JP-A- 58197399	17-11-83
		JP-B- 62044080	18-09-87
		JP-C- 1340079	29-09-86
		JP-A- 51037200	29-03-76
		JP-B- 58036002	06-08-83

INTERNATIONALEK RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/03205

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-C-2436386		NL-A- 7509040 SE-B- 450959	02-02-76 17-08-87
DE-A-2434816	05-02-76	DE-A, C 2515760 AT-B- 350272 AU-A- 8280075 BE-A- 831481 CA-A- 1058794 CH-A- 616170 FR-A, B 2330799 GB-A- 1509967 JP-C- 1121468 JP-A- 51084895 JP-B- 57005813 NL-A- 7508636 SE-B- 450958 SE-A- 7508201 US-A- 4144123	21-10-76 25-05-79 13-01-77 19-01-76 17-07-79 14-03-80 03-06-77 10-05-78 12-11-82 24-07-76 02-02-82 21-01-76 17-08-87 20-01-76 13-03-79

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/EP 93/03205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 5 C08G73/02 D21H17/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C08G D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 074 558 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 23 March 1983 see claims 1-3 ---	1-6
A	EP,A,0 471 594 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 19 February 1992 see claims 1-24 ---	1-6
A	FR,A,2 280 670 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 27 February 1976 see claims 1-3 & DE,C,24 36 386 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) cited in the application --- -/--	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 February 1994

Date of mailing of the international search report

10. 03. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/EP 93/03205

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 230 (C-365)(2286) 9 August 1986 & JP,A,61 064 324 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD) see abstract ---	1-6
A	DE,A,24 34 816 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 5 February 1976 cited in the application see claims 1,2 -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/EP 93/03205

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP-A-0074558	23-03-83	DE-A-	3135830	24-03-83
		AU-B-	550211	06-03-86
		AU-A-	8815082	17-03-83
		CA-A-	1196454	12-11-85
		JP-A-	58057436	05-04-83
		US-A-	4450045	22-05-84

EP-A-0471594	19-02-92	AU-A-	8251291	20-02-92
		CA-A-	2049383	18-02-92
		JP-A-	5025272	02-02-93
		US-A-	5278255	11-01-94

FR-A-2280670	27-02-76	DE-A-	2436386	12-02-76
		AU-A-	8296775	13-01-77
		BE-A-	831757	26-01-76
		CA-A-	1063276	25-09-79
		CH-A-	597279	31-03-78
		GB-A-	1506885	12-04-78
		JP-C-	1436990	25-04-88
		JP-A-	58197399	17-11-83
		JP-B-	62044080	18-09-87
		JP-C-	1340079	29-09-86
		JP-A-	51037200	29-03-76
		JP-B-	58036002	06-08-83
		NL-A-	7509040	02-02-76
		SE-B-	450959	17-08-87

DE-C-2436386	12-02-76	DE-A, C	2436386	12-02-76
		AU-A-	8296775	13-01-77
		BE-A-	831757	26-01-76
		CA-A-	1063276	25-09-79
		CH-A-	597279	31-03-78
		FR-A, B	2280670	27-02-76
		GB-A-	1506885	12-04-78
		JP-C-	1436990	25-04-88
		JP-A-	58197399	17-11-83
		JP-B-	62044080	18-09-87
		JP-C-	1340079	29-09-86
		JP-A-	51037200	29-03-76
		JP-B-	58036002	06-08-83

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Appl. No.

PCT/EP 93/03205

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-C-2436386		NL-A- 7509040 SE-B- 450959	02-02-76 17-08-87
DE-A-2434816	05-02-76	DE-A,C 2515760 AT-B- 350272 AU-A- 8280075 BE-A- 831481 CA-A- 1058794 CH-A- 616170 FR-A,B 2330799 GB-A- 1509967 JP-C- 1121468 JP-A- 51084895 JP-B- 57005813 NL-A- 7508636 SE-B- 450958 SE-A- 7508201 US-A- 4144123	21-10-76 25-05-79 13-01-77 19-01-76 17-07-79 14-03-80 03-06-77 10-05-78 12-11-82 24-07-76 02-02-82 21-01-76 17-08-87 20-01-76 13-03-79

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D61/14 C08G73/00 C08G73/02 D21H21/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D C08G D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 25367 A (BASF AG ET AL.) 17. Juli 1997 (1997-07-17) in der Anmeldung erwähnt	13, 14
A	Seite 6, Zeile 25 - Zeile 30; Ansprüche; Beispiel 2	1-12, 15-17
X	EP 0 442 866 B (EKA NOBEL AB) 28. August 1991 (1991-08-28) in der Anmeldung erwähnt	1-3, 5, 7, 8, 12-14
X	US 4 144 123 A (E. SCHARF ET AL.) 13. März 1979 (1979-03-13) in der Anmeldung erwähnt	13, 14
	--- Ansprüche --- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. August 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/08/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 512 175 A (ROHM & HAAS) 11. November 1992 (1992-11-11) Ansprüche -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/EP 00/04140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D61/14 C08G73/00 C08G73/02 D21H21/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C08G D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 25367 A (BASF AG ET AL.) 17 July 1997 (1997-07-17) cited in the application	13, 14
A	page 6, line 25 - line 30; claims; example 2	1-12, 15-17
X	EP 0 442 866 B (EKA NOBEL AB) 28 August 1991 (1991-08-28) cited in the application	1-3, 5, 7, 8, 12-14
X	US 4 144 123 A (E. SCHARF ET AL.) 13 March 1979 (1979-03-13) cited in the application	13, 14
	claims	
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 August 2000

Date of mailing of the international search report

11/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 00/04140

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 512 175 A (ROHM & HAAS) 11 November 1992 (1992-11-11) claims -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04140

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9725367 A	17-07-1997	DE 19600366 A	10-07-1997
		DE 19621300 A	04-12-1997
		AT 186932 T	15-12-1999
		AU 711553 B	14-10-1999
		AU 1309497 A	01-08-1997
		BR 9706970 A	06-04-1999
		CA 2240466 A	17-07-1997
		CN 1212713 A	31-03-1999
		DE 59700753 D	30-12-1999
		EP 0873371 A	28-10-1998
		ES 2140954 T	01-03-2000
		JP 2000505124 T	25-04-2000
		NO 983128 A	07-09-1998
		NZ 325851 A	29-06-1999
		PT 873371 T	31-05-2000
		US 6056967 A	02-05-2000
EP 0442866 B	28-08-1991	SE 456244 B	19-09-1988
		AT 107937 T	15-07-1994
		CA 1326637 A	01-02-1994
		DE 3750168 D	04-08-1994
		DE 3750168 T	20-10-1994
		EP 0442866 A	28-08-1991
		ES 2005758 A	16-03-1989
		FI 893453 A,B,	17-07-1989
		JP 7074257 B	09-08-1995
		JP 2501934 T	28-06-1990
		NO 884141 A,B,	18-11-1988
		SE 8700187 A	20-07-1988
		WO 8805444 A	28-07-1988
		US 5009789 A	23-04-1991
US 4144123 A	13-03-1979	DE 2434816 A	05-02-1976
		AT 350272 B	25-05-1979
		AT 559275 A	15-10-1978
		AU 8280075 A	13-01-1977
		BE 831481 A	19-01-1976
		CA 1058794 A	17-07-1979
		CH 616170 A	14-03-1980
		DE 2515760 A	21-10-1976
		FI 752009 A,B,	20-01-1976
		FR 2330799 A	03-06-1977
		GB 1509967 A	10-05-1978
		JP 1121468 C	12-11-1982
		JP 51084895 A	24-07-1976
		JP 57005813 B	02-02-1982
		NL 7508636 A,B,	21-01-1976
		NO 752474 A,B,	20-01-1976
		SE 450958 B	17-08-1987
		SE 7508201 A	20-01-1976
EP 0512175 A	11-11-1992	US 5055197 A	08-10-1991
		AU 8249791 A	08-10-1992
		CA 2048483 A	06-10-1992
		CN 1065464 A	21-10-1992
		IL 99199 A	31-07-1994
		JP 5097913 A	20-04-1993
		NZ 239392 A	26-05-1993



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04140

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0512175	A	ZA 9106414 A	30-12-1992

Patentansprüche

1. Verfahren zur Fraktionierung von in Wasser löslichen oder
5 dispergierbaren synthetischen aminogruppenhaltigen Polymeren
durch Ultrafiltration, wobei das Verfahren folgende Schritte
umfasst:
- 10 a) Kontinuierliches Leiten der Polymerlösung oder -disper-
sion zu einer Ultrafiltrationseinheit und Vermischen mit
aus Schritt d) rückgeführtem Retentat und gegebenenfalls
im Wesentlichen polymerfreiem wässrigem Medium,
- 15 b) Auftrennen des Gemischs in der Ultrafiltrationseinheit in
ein Permeat und ein Retentat,
- c) Ausleiten des Permeats aus dem Verfahren,
- 20 d) Austragen eines Teils des Retentats; Rückführen des ande-
ren Teils des Retentats in Schritt a),
- e) Leiten des in Schritt d) ausgetragenen Teils des Reten-
tats in wenigstens eine weitere Ultrafiltrationseinheit
25 und Behandlung nach einem Verfahren mit den Schritten a)
bis d).
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren eine vorge-
schaltete Anfahrphase umfasst, die folgende Schritte auf-
weist:
- 30 a) Kontinuierliches Leiten der Polymerlösung oder -disper-
sion zu einer Ultrafiltrationseinheit,
- b) Auftrennen der Polymerlösung oder -dispersion in der Ul-
trafiltrationseinheit in ein Permeat und ein Retentat,
- 35 c) Ausleiten des Permeats aus dem Verfahren,
- d) Vermischen des gesamten Retentats mit der Polymerlösung
40 oder -dispersion im Schritt a) und gegebenenfalls mit im
Wesentlichen polymerfreiem Medium und Leiten des Gemischs
zu der Ultrafiltrationseinheit, bis im Retentat der ge-
wünschte Fraktionierungsgrad erreicht ist.
- 45

33

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Polymerlösung oder -dispersion einen Polymergehalt von 3 bis 30 Gew.-% aufweist.
- 5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei man ein Retentat mit einem Polymergehalt von größer als 5 Gew.-% austrägt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man
10 20 bis 90 Gew.-% des eingesetzten Polymeren als Permeat abtrennt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man
15 die Ultrafiltration an Membranen mit einer Trenngrenze für Polymere mit Molmassen von mindestens 1 000 bis 500 000 oder an Membranen mit einem Porendurchmesser von 0,01 bis 10 µm durchführt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man
20 die Membranen in Form von Rohren, Hohlfasern, Plattengeräten, Hohlfasermodule, Kissenmodulen oder Spiralwickelmodulen einsetzt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man
25 die Ultrafiltration bei einem Eingangsdruck im Bereich von 1 bis 20 bar durchführt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man
30 die Ultrafiltration bei einem Transmembrandruck im Bereich von 0,5 bis 10 bar durchführt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man
35 die Ultrafiltration bei einer Anströmung von 0,01 bis 10 m/s durchführt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man auf der letzten Stufe Ultrafiltrationseinheiten mit einem größeren Durchmesser bzw. einer größeren Kanalweite einsetzt.
- 40 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die aminogruppenhaltigen Polymeren ausgewählt sind unter Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, Polyalkylenglykopolyaminen, mit Ethylenimin gepropften und anschließend mit mindestens bifunktionellen Vernetzern umgesetzten Polyamidoaminen
45 und Gemischen und Copolymerisaten davon.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 07 AUG 2001

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T/6

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/40009-PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/04140	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 09/05/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 10/05/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01D61/14		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 30/11/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 02.08.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt - Gitschiner Str. 103 D-10958 Berlin Tel. +49 30 25901 - 0 Fax: +49 30 25901 - 840	Bevollmächtigter Bediensteter Boeker, R Tel. Nr. +49 30 25901 338 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-31 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-12 eingegangen am 15/06/2001 mit Schreiben vom 15/06/2001

Zeichnungen, Blätter:

1,2 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.
4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/04140

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Das in den Ansprüchen 1 - 12 beanspruchte Verfahren zur Fraktionierung von in Wasser löslichen oder dispergierbaren aminogruppenhaltigen Polymeren durch Ultrafiltration ist neu gegenüber dem im internationalen Recherchenbericht genannten Stand der Technik, da in keinem der Dokumente ein kontinuierliches Verfahren offenbart wird, in welchem mindestens zwei Ultrafiltrationseinheiten zur Behandlung des Polymerisates bzw. Retentats eingesetzt werden.

EP-B-442866 beschreibt ein Batchverfahren bei dem zwingend ein Vorratsbehälter eingesetzt werden muß. Die Konzentration und Zusammensetzung der im Vorratsbehälter befindlichen Lösung ist zeitlich nicht konstant. Es ist glaubhaft, daß bei der vom Anmelder beanspruchten kontinuierlichen Verfahrensweise an jeder Stelle Konzentration und Zusammensetzung der Primärlösung- bzw. -dispersion zeitlich konstant sind. Dadurch kann jede Ultrafiltrationseinheit optimal angepaßt werden. Es gibt im vorliegenden Stand der Technik keinen Hinweis, die Fraktionierung von in Wasser löslichen oder dispergierbaren aminogruppenhaltigen Polymeren durch Ultrafiltration kontinuierlich mit mindestens zwei Ultrafiltrationseinheiten zur Behandlung des Polymerisates bzw. Retentats durchzuführen. Daher kann eine erfinderische Tätigkeit anerkannt werden.

Translation,

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

8

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

9/926503

Applicant's or agent's file reference M/40009-PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/04140	International filing date (day/month/year) 09 May 2000 (09.05.00)	Priority date (day/month/year) 10 May 1999 (10.05.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01D 61/14		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1.	This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2.	This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet. <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>2</u> sheets.
3.	This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

RECEIVED
MAR 11 2002
TC 1700

Date of submission of the demand 30 November 2000 (30.11.00)	Date of completion of this report 02 August 2001 (02.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/04140

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-31 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____ 1-12 _____, filed with the letter of _____ 15 June 2001 (15.06.2001)
- ☒ the drawings:
pages _____ 1,2 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/04140

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

| | | | |
|-------------------------------|--------|------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 1-12 | YES |
| | Claims | | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | 1-12 | YES |
| | Claims | | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-12 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

The method claimed in Claims 1-12 for the fractionation of water-soluble or water-dispersible polymers containing amino groups by ultrafiltration is novel with respect to the prior art cited in the international search report since none of the documents discloses a continuous method in which at least two ultrafiltration units are utilized to treat the polymer or retentate.

EP-B-442 866 describes a batch method in which a reservoir must necessarily be used. The concentration and composition of the solution present in the reservoir are not temporally constant. It is plausible that in the continuous process claimed by the applicant, the concentration and composition of the primary solution or dispersion are temporally constant everywhere. Because of this, each ultrafiltration unit can be adapted for optimal performance.

There is no indication in the relevant prior art of carrying out the fractionation of water-soluble or water-dispersible polymers containing amino groups by continuous ultrafiltration with at least two ultrafiltration units to treat the polymer or retentate. An inventive step is therefore recognized.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU
Reitstötter, Kinzebach & Part.

To:

Eing. 17. Juli 2000

KINZEBACH, Werner
Reitstötter, Kinzebach & Partner
Sternwartstrasse 4
D-81679 München
ALLEMAGNE

| | |
|--|--|
| Date of mailing (day/month/year)
10 July 2000 (10.07.00) | IMPORTANT NOTIFICATION |
| Applicant's or agent's file reference
M/40009-PCT | |
| International application No.
PCT/EP00/04140 | |
| International publication date (day/month/year)
Not yet published | |
| Applicant
BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al | International filing date (day/month/year)
09 May 2000 (09.05.00)

Priority date (day/month/year)
10 May 1999 (10.05.99) |

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u> | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office
or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt
of priority document</u> |
|------------------------|---------------------------------|---|---|
| 10 May 1999 (10.05.99) | 199 21 507.3 | DE | 13 June 2000 (13.06.00) |

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Form PCT/IB/304 (July 1998)

Authorized officer

Max Germeil

Telephone No. (41-22) 338.83.38

003401365



11

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KINZEBACH, Werner
Reitstötter, Kinzebach & Partner
Sternwartstrasse 4 Patentanwälte
D-81679 München
Reitstötter, Kinzebach & Part.
ALLEMAGNE

Eing. 24. Nov. 2000

Sternwartstr. 4 D-81633 München

| | | |
|---|--|--|
| Date of mailing (day/month/year)
16 November 2000 (16.11.00) | | |
| Applicant's or agent's file reference
M/40009-PCT | | IMPORTANT NOTICE |
| International application No.
PCT/EP00/04140 | International filing date (day/month/year)
09 May 2000 (09.05.00) | Priority date (day/month/year)
10 May 1999 (10.05.99) |
| Applicant
BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al | | |

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

AG, AU, DZ, KP, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE, AL, AM, AP, AT, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EA, EE, EP, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, OA, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 16 November 2000 (16.11.00) under No. WO 00/67884

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

| | |
|---|---------------------------------|
| The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland | Authorized officer
J. Zahra |
| Facsimile No. (41-22) 740.14.35 | Telephone No. (41-22) 338.83.38 |

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|---|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation 7 :
B01D 61/14, C08G 73/00, 73/02, D21H 21/10 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/67884 |
| | | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. November 2000 (16.11.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04140 | | (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, D-81679 München (DE). | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 9. Mai 2000 (09.05.00) | | (81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). | |
| (30) Prioritätsdaten:
199 21 507.3 10. Mai 1999 (10.05.99) DE | | Veröffentlicht
<i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). | | | |
| (72) Erfinder; und | | | |
| (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEUERLE, Ulrich [DE/DE]; Gervinusweg 32, D-69124 Heidelberg (DE). VOSS, Hartwig [DE/DE]; Weinbietring 19, D-67227 Frankenthal (DE). BERNBACH, Jürgen [DE/DE]; Dirmsteiner Weg 29, D-67071 Ludwigshafen (DE). DECKER, Jürgen [DE/DE]; Martin-Luther-Strasse 8, D-67346 Speyer (DE). DYLLICK-BRENNINGER, Rainer [DE/DE]; Weinheimer Strasse 44, D-69469 Weinheim (DE). LORENZ, Klaus [DE/DE]; Ludwig-Uhland-Strasse 16, D-67549 Worms (DE). MEIXNER, Hubert [DE/DE]; Edigheimer Strasse 45, D-67069 Ludwigshafen (DE). RÜBENACKER, Martin [DE/DE]; Ahornweg 37, D-67122 Altrip (DE). | | | |
| (54) Title: METHOD FOR FRACTIONATION OF WATER SOLUBLE OR DISPERSIBLE POLYMERS CONTAINING AMINO GROUPS WITH A BROAD MOLAR MASS DISTRIBUTION | | | |
| (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR FRAKTIONIERUNG VON IN WASSER LÖSLICHEN ODER DISPERGIERBAREN AMINOGRUPPENHALTIGEN POLYMEREN MIT BREITER MOLMASSENVERTEILUNG | | | |
| (57) Abstract
<p>The invention relates to a method for fractionation of water soluble or dispersible synthetic polymers containing amino groups with a broad molar mass distribution by means of ultrafiltration. The polymer solution or dispersion which is to be fractionated is continuously fed into an ultrafiltration circuit comprising at least one ultrafiltration unit and the retentate with a narrower molar mass distribution and the permeate are continuously discharged in such a way that the ultrafiltration circuit is placed in a substantially stationary state. The invention also relates to polymers which can be obtained according to the inventive method and to the use thereof.</p> | | | |
| (57) Zusammenfassung
<p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Fraktionierung von in Wasser löslichen oder dispergierbaren aminogruppenhaltigen synthetischen Polymeren mit breiter Molmassenverteilung durch Ultrafiltration, wobei man die zu fraktionierende Polymerlösung oder -dispersion kontinuierlich so in einen Ultrafiltrationskreislauf mit mindestens einer Ultrafiltrationseinheit einspeist und Retentat mit einer engeren Molmassenverteilung und Permeat kontinuierlich so austrägt, dass sich der Ultrafiltrationskreislauf im Wesentlichen in einem stationären Zustand befindet, die nach diesem Verfahren erhältlichen Polymere und ihre Verwendung.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------|----|------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Letland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | | Republik Mazedonien | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | ML | Mali | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MN | Mongolei | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MR | Mauretanien | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MW | Malawi | US | Vereinigte Staaten von |
| CA | Kanada | IT | Italien | MX | Mexiko | | Amerika |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CM | Kamerun | | Korea | PL | Polen | | |
| CN | China | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CU | Kuba | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CZ | Tschechische Republik | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| DE | Deutschland | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DK | Dänemark | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| EE | Estland | LR | Liberia | SG | Singapur | | |

Verfahren zur Fraktionierung von in Wasser löslichen oder dispergierbaren aminogruppenhaltigen Polymeren mit breiter Molmassenverteilung

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Fraktionierung von in Wasser löslichen oder dispergierbaren aminogruppenhaltigen Polymeren mit breiter Molmassenverteilung durch Ultrafiltration sowie die Verwendung der im Retentat enthaltenen Polymere.

Wasserlösliche aminogruppenhaltige Polymere werden seit langem als Retentions-, Entwässerungs- und Fixiermittel bei der Herstellung von Papier, als Promotor bei der Leimung von Papier mit Alkyldiketenen, als Flockungsmittel für Klärschlämme, als Haftvermittler bei der Herstellung von Verbundfolien, als Additiv in Haar- und Hautpflegemitteln und als Mittel zur Immobilisierung von anionischen Wirkstoffen eingesetzt.

20

In der Regel handelt es sich bei solchen aminogruppenhaltigen Polymeren um Additions- und/oder Kondensationsprodukte von aminogruppenhaltigen Bausteinen, wie Alkylenimininen, Di- und Oligoaminen, die gegebenenfalls mit Carbonsäuren, Carbonsäurederivaten, Polyethern, Polyestern und/oder Vernetzern umgesetzt sein können, siehe z. B. DE-B-1 771 814, US-A-2 182 306, US-A-3 203 910, US-A-4 144 123, EP-A-0 411 400, DE-A-2 162 567, US-A-4 066 494, DE-A-2 916 356, WO-A-94/12560, WO-A-94/14873 und Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, 4099-4111 (1984).

30

Die WO 97/25367 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensaten und Additionsprodukten durch Ultrafiltration von wässrigen Lösungen der Kondensations- oder Additionsprodukte an Membranen, wobei man 5 bis 95 Gew.-% der enthaltenen Kondensate oder Additionsprodukte als Permeat abtrennt. Die mit diesem Verfahren erhaltenen Aminogruppen enthaltenden Kondensate und Additionsprodukte weisen eine vergleichsweise enge Molmassenverteilung und sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften als Retentions-, Entwässerungs- und Fixiermittel bei der Herstellung von Papier auf. Nachteilig an diesen Verfahren ist, dass die erhaltenen Aminogruppen enthaltenden Additions- oder Kondensationsprodukte sehr hohe Viskositäten von bis zu 850 mPas nach Brookfield, bezogen auf eine etwa 15 gew.-%ige Polymerlösung, aufweisen, was sich negativ auf den Ultrafiltrationsprozess auswirkt.

2

- Die EP-B-0 442 866 beschreibt ein Verfahren zur Trennung und Wiederverwendung von Harnstoffformaldehyd-, Melaminformaldehyd- und Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harzen durch Ultrafiltration. Mit diesem Verfahren sollen Polymere mit hohem Molekulargewicht bereitgestellt werden und die Konzentration an Schadstoffen, wie Formaldehyd, reduziert werden. Das abgetrennte Permeat kann, gegebenenfalls nach Aufarbeitung, in die Polymerherstellung zurückgeführt werden. Es wird auch eine Anlage für das Verfahren beschrieben, die einen Polymerisationsreaktor, eine Ultrafiltrationseinheit und eine Permeataufarbeitung umfasst. Die Ultrafiltration wird in Batch-Fahrweise beschrieben, wobei ein Teil der Polymerlösung einem Vorratsbehälter entnommen, ultrafiltriert und anschließend in den Behälter zurückgeführt wird, und der Prozess so oft wiederholt wird, bis der Schadstoffgehalt im gewünschten Maß reduziert ist oder bis die gewünschte Konzentration des Polymeren erreicht ist. Die Möglichkeit einer kontinuierlichen Fahrweise wird lediglich angedeutet, nähere Angaben werden nicht gemacht.
- Nachteilig an den diskontinuierlichen Verfahren zur Ultrafiltration von Polymeren ist, dass für eine hinreichende Trennung das Retentat immer wieder in den Produkttank rückgeführt werden muss, bis die gewünschte Konzentration erreicht ist. Nach ausreichender Trennung muss der Produkttank entleert, mit frischem Ausgangsmaterial befüllt und die Ultrafiltration erneut an- und eingefahren werden. Dies führt zu Ausfallzeiten beim Befüllen und Entleeren und zu schwankenden Produktqualitäten von Filtration zu Filtration. Um die Ausfallzeiten beim Befüllen und Entleeren zu vermeiden, kann eine diskontinuierliche Anlage mittels zweier Produkttanks getaktet betrieben werden, d. h. während aus dem Tank die Ultrafiltration durchgeführt wird, kann der andere Tank entleert und neu befüllt werden. Jedoch sind die für den getakteten Betrieb zusätzlichen Anlagen platz- und kostenintensiv. Um eine möglichst gleichmäßige Qualität der Trennungsprodukte zu gewährleisten, müssen bei diskontinuierlichem Betrieb die Filtereinheiten regelmäßig, d. h. in der Regel nach jedem Batch, gereinigt und/oder gewartet werden. Nachteilig ist ferner der große Viskositäts- und Druckanstieg gegen Ende der Ultrafiltration, der aus der zunehmenden Konzentration des Retentats resultiert und leistungsfähige Fördereinrichtungen und druckfeste Anlagen erfordert. Weiterhin muss bei hohen Viskositäten entweder der Transmembrandruck erhöht werden oder die Anströmung reduziert werden. Beides kann die Trennleistung negativ beeinflussen.
- J. Hiddink, R. De Boer und P.F.C. Nooy berichten in Milk Science International 36 (11) 1981 über Untersuchungen zum Transmembranfluss bei der Ultrafiltration von Molke. Dabei wurde der Einfluss

einer thermischen Vorbehandlung, des pH-Wertes, des Salzgehaltes und des eingesetzten Membrantyps untersucht. Für die Untersuchung wurde eine diskontinuierliche und eine kontinuierliche Ultrafiltrationsanlage eingesetzt, eine Abhängigkeit der Ergebnisse von der kontinuierlichen bzw. diskontinuierlichen Durchführung wurde nicht festgestellt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Fraktionierung von zumindest teilweise wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden synthetischen Polymeren bereitzustellen, das in der Praxis einfach durchzuführen ist und zu einem aminogruppenhaltigen Polymer mit geringerer Viskosität und mit zumindest vergleichbaren anwendungstechnischen Eigenschaften, wie z. B. guter Entwässerungs- und Retentionswirkung bei der Herstellung von Papier, führt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Fraktionierung von in Wasser löslichen oder dispergierbaren aminogruppenhaltigen synthetischen Polymeren mit breiter Molmassenverteilung durch Ultrafiltration, wobei man die zu fraktionierende Polymerlösung oder -dispersion kontinuierlich so in mindestens einen Ultrafiltrationskreislauf mit mindestens einer Ultrafiltrationseinheit einspeist und Retentat mit einer engeren Molmassenverteilung und Permeat kontinuierlich so austrägt, dass sich der Ultrafiltrationskreislauf im Wesentlichen in einem stationären Zustand befindet.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die mit diesem Verfahren erhaltenen aminogruppenhaltigen Polymere sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften bei einer verringerten Viskosität aufweisen. Während beim Batch-Verfahren bei konzentrierter Fahrweise der Polymertransmembranfluss abnimmt, wird beim kontinuierlichen Verfahren beim Übergang zu höheren Konzentrationen überraschend ein erhöhter Polymertransmembranfluss beobachtet. Das führt dazu, dass beim erfindungsgemäßen Verfahren der relative Bedarf an Membranfläche und Förderleistung im Vergleich zu Batch-Verfahren deutlich sinkt, wenn man in konzentrierter Fahrweise arbeitet, obwohl konstant an der Endkonzentration des Polymeren gearbeitet wird. Hierdurch kann Filtrationswasser eingespart werden, und es fallen höher konzentrierte Permeate an. Hierdurch kann der Aufwand bei der gegebenenfalls nötigen Wiederaufkonzentration des Permeats deutlich verringert werden.

Kurze Beschreibung der Figuren

Fig. 1 zeigt eine für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete einstufige Ultrafiltrationsanlage.

Fig. 2 zeigt eine für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete vierstufige Ultrafiltrationsanlage, bei der die Stufen I bis IV hintereinander geschaltet sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren führt man das Polymer in einem wässrigen Medium, vorzugsweise als wässrige Lösung oder wässrige Dispersion, einer Ultrafiltration zu und erhält eine Auftrennung des polymerhaltigen wässrigen Mediums in Retentat und Permeat. Dabei erreicht man in der Regel eine Fraktionierung des eingesetzten synthetischen aminogruppenhaltigen Polymeren, d. h. eine Auftrennung in verschiedene Teilmengen oder Fraktionen, die sich in der Polymerkonzentration, Polymerzusammensetzung und/oder Molekulargewichtsverteilung unterscheiden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Folgenden mit Bezug auf eine wässrige Polymerlösung näher erläutert. Sämtliche Ausführungen gelten entsprechend für wässrige Polymerdispersionen.

Bei der Ultrafiltration handelt es sich in der Regel um Membrantrennverfahren bzw. Membranfiltrationsverfahren, die sich vorzugsweise für die molmassenabhängige Trennung gelöster oder dispergierter Stoffe eignen. Zu Membranfiltrationsverfahren werden auch die Mikrofiltration, die Nanofiltration und die umgekehrte Osmose gezählt. Diese Verfahren unterscheiden sich im Wesentlichen durch die sog. Ausschlussgrenzen, die im Wesentlichen von der Art und der Porosität der eingesetzten Membranen abhängen. Für die Fraktionierung der synthetischen aminogruppenhaltigen Polymere im erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich insbesondere die Ultrafiltration und die Mikrofiltration, die im Rahmen dieser Erfindung einheitlich unter dem Begriff Ultrafiltration zusammengefasst werden. Die umgekehrte oder reverse Osmose und die Nanofiltration eignen sich vorzugsweise zur Aufbereitung des beim erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Permeats, z. B. durch Aufkonzentrieren.

Für die Ultrafiltration kann man sämtliche im Handel erhältlichen Membranen einsetzen, die eine Trenngrenze (auch als Ausschlussgrenze oder Cut-off-Grenze bezeichnet) für Polymere mit Molmassen von z. B. 1 000 bis 10 Millionen, vorzugsweise von 1 000 bis 500 000, haben. Besonders bevorzugt verwendet man Membranen mit Trenngrenzen für Molmassen von 3 000 bis 300 000. Die Trenngrenze der jeweils verwendeten Membranen kann der Molgewichtsverteilung der in Wasser löslichen oder dispergierbaren aminogruppenhaltigen Polymere, die im folgenden Text der Einfachheit halber auch als

wasserlösliche Polymere, aminogruppenhaltige Polymere oder als Polymere bezeichnet werden, so angepasst werden, dass man 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-%, des eingesetzten Polymer abtrennen kann. Bei der Ultrafiltration werden niedermolekulare Anteile der Polymeren, deren Molmasse unterhalb der Trenngrenze liegt, als Permeat abgetrennt. Im Retentat verbleiben höhermolekulare Anteile des Polymers. Die Ultrafiltration umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung wie vorstehend beschrieben auch die Mikrofiltration an Membranen, wobei man Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser von 0,01 bis 10 µm, bevorzugt 0,05 bis 1 µm und insbesondere 0,1 bis 0,5 µm einsetzt. Durch die Abtrennung von niedermolekularen Anteilen mit dem Permeat erhält man im Retentat aminogruppenhaltige Polymere, bei denen der Anteil an Polymerteilchen mit höherer Molmasse gegenüber dem eingesetzten Polymer vor der Ultrafiltration erhöht ist. In der Regel erhält man mit diesem Verfahren Polymere, die eine engere Molmassenverteilung aufweisen.

Die Membranen können beispielsweise in Form von Rohren und Hohlfasern, Plattengeräten, Hohlfasermodule oder Spiral-Wickel-Modulen eingesetzt werden. Dabei liegen die Durchmesser bzw. Kanalweiten in der Regel im Bereich von 0,5 bis 25 mm. Bei Rohren oder Hohlfasern sind insbesondere Durchmesser von 0,5 bis 2,5 mm geeignet. Bei Filtern auf Basis von Plattenmembranen, wie z. B. Plattengeräten oder Spiral-Wickel-Modulen, sind insbesondere Kanalweiten von 1 bis 5 mm geeignet. Geeignete Materialien für die Membranen sind beispielsweise regenerierte Cellulose, Celluloseacetat, Cellulosetriacetat, Polyamid, Polyacrylnitril, Acrylnitrilcopolymerisate, Polysulfon, Polyethersulfon, Copolymerisate des Vinylchlorids, Polyimid, Polyvinylidenfluorid, Polytetrafluorethylen, Polymethylmethacrylat, hydrolysierte Copolymerisate aus Ethylen und Vinylacetat, mit einem Hydrolysegrad der Vinylacetat-Gruppen von mindestens 50 %, Polycarbonat, Polyethylen, das nach dem Verfahren der Hochdruckpolymerisation von Ethylen hergestellt wird sowie HDPE (Polyethylen mit sehr hoher Dichte), Polypropylen, Kohlenstoff, mineralische oder keramische Membranen oder insbesondere mechanisch stabile Membranen wie metallische Membranen, z. B. Membranen aus Edelstahl, die gegebenenfalls mit einer Sekundärmembran verbunden sind. Die Sekundärmembran kann aus Titanoxid oder Zirkonoxid oder einem der oben genannten organischen Materialien, wie Polysulfon, bestehen. Vorzugsweise werden Membranen auf Basis von Polysulfon eingesetzt. Über Ultrafiltration und dafür geeignete Membranen wird beispielsweise zusammenfassend berichtet von Munir Cheryan in Ultrafiltration Handbook, Technomic Publishing Company, Inc., 1986.

Membranen, die für die Ultrafiltration geeignet sind, werden von zahlreichen Firmen angeboten, vgl. Katalog Internationales Treffen für chemische Technik und BiotechnologieACHEMA 94, Frankfurt am Main.

5

Eine Ultrafiltrationseinheit umfasst im Allgemeinen ein oder mehrere, seriell und/oder parallel geschaltete Module, welche die Membrananordnung enthalten. Von Modulen spricht man, wenn Membranen zu größeren Gebilden zusammengesetzt sind, um die Membranen-
10 fläche für die Ultrafiltration zu vergrößern. Insbesondere Membranen in Form von Rohren oder Hohlfasern werden zu sog. Modulen zusammengefasst, z. B. in Form von Hohlfasermodulen oder Spiralwickel-Modulen. Ein Ultrafiltrationskreislauf kann ein oder mehrere, seriell und/oder parallel angeordnete Ultrafiltrationsein-
15 heiten aufweisen (ein Ultrafiltrationskreislauf mit mindestens einer Ultrafiltrationseinheit wird im Folgenden auch als Ultrafiltrationsstufe bezeichnet). In der Regel weist ein Ultrafiltrationskreislauf wenigstens eine Fördereinrichtung, wie z. B. eine Pumpe, auf. Beim erfindungsgemäßen Verfahren können auch mehrere,
20 im Allgemeinen 2 bis 10 und insbesondere 2 bis 6, hintereinander geschaltete Ultrafiltrationskreisläufe zur Anwendung kommen. Bevorzugt ist in jedem Ultrafiltrationskreislauf eine Ultrafiltrationseinheit angeordnet. Vorzugsweise weisen die Ultrafiltrationseinheiten einer mehrstufigen Anlage Membranen mit im Wesentli-
25 chen gleichen Ausschlussgrenzen auf. Jedoch ist die Erfindung hierauf nicht limitiert.

Jeder Ultrafiltrationskreislauf einer mehrstufigen Anlage kann gegebenenfalls eine eigene Druck- und/oder Durchflussregelung
30 aufweisen. Ferner kann jeder Ultrafiltrationskreislauf eine geregelte Zuführung für im Wesentlichen polymerfreies wässriges Medium aufweisen, die vorzugsweise zur Konzentrations-, Viskositäts-, Durchfluss- und/oder Druckeinstellung im erfindungsgemäßen Verfahren benutzt werden kann. Als Parameter für diese geregelte
35 Zuführung können insbesondere Prozessparameter, wie Konzentration, Viskosität, Leitfähigkeit, Druck, Strömungsgeschwindigkeit und/oder Durchfluss herangezogen werden. Die geregelte Zuführung des wässrigen Mediums kann bevorzugt im Zulauf aller Stufen erfolgen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfah-
40 rens weist die erste und/oder die letzte mehrerer Ultrafiltrationsstufen keine solche geregelte Zuführung auf. Die Zuführung erfolgt zweckmäßigerweise in die Leitung, durch die die Polymerlösung in den Kreislauf eingespeist wird.

45 Die Verschaltung bzw. Kopplung der Ultrafiltrationsstufen eines mehrstufigen Ultrafiltrationsverfahrens kann drucklos oder druckgesteuert über ein Ventil am Ein- oder Ausgang der Ultrafiltra-

tionseinheit erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Verschaltung der Stufen drucklos, d. h. dass das Retentat einer Ultrafiltrationsstufe als Zulauf der nächsten Ultrafiltrationsstufe dient.

- 5 Vorzugsweise stellt man den Druck am Eingang der Ultrafiltrationseinheit auf einen Wert im Bereich von 1 bis 20 bar, bevorzugt 1,5 bis 10 bar und besonders bevorzugt 2 bis 5 bar, ein, wie z. B. etwa 3 bar oder etwa 4 bar (Eingangsdruck).
- 10 Vorzugsweise stellt man in der Ultrafiltrationseinheit einen Transmembrandruck im Bereich von 0,5 bis 10 bar, bevorzugt 1 bis 7,5 bar und besonders bevorzugt 1,5 bis 5 bar, ein.

Eine Ultrafiltrationseinheit kann, wie erwähnt 1, 2, 3 oder mehrere Ultrafiltrationsmodule umfassen. Bei parallel angeordneten Modulen ist der Eingangsdruck gleich dem Mittelwert aus den Eingangsdrücken der jeweiligen Module. Sind mehrere Module hintereinander, d. h. in Serie geschaltet, so gilt als Moduleingangsdruck immer der Eingangsdruck am ersten Modul in Flussrichtung.

- 20 Vorzugsweise setzt man bei einer mehrstufigen Ultrafiltration auf der letzten Stufe Einheiten mit einem größeren Durchmesser oder einer größeren Kanalweite ein. Dadurch kann man z. B. auch bei einer Viskositätszunahme des polymerhaltigen Mediums auf der letzten Stufe bei vergleichbarem Druck wie auf den vorhergehenden
- 25 Stufen eine vergleichbare Überströmung aufrechterhalten oder bei gleichbleibender Viskosität des polymerhaltigen Mediums bei vergleichbarem Druck eine höhere Überströmung erreichen. Geeignet ist beispielsweise ein 1,5- bis 3-facher Durchmesser bzw. eine 1,5- bis 3-fache Kanalweite.

30

- Unter stationärem Zustand im Sinne dieses Verfahrens ist zu verstehen, dass zumindest die Polymereinspeisung und der Retentat-
austrag kontinuierlich, d. h. im Wesentlichen zeitlich konstant erfolgt. Vorzugsweise sind auch andere für das Verfahren wesentliche Prozessparameter in dem wässrigen Medium, welches das aminogruppenhaltige Polymer enthält, an jeder Stelle des erfindungsgemäßen Verfahrens im Wesentlichen zeitlich konstant. Wesentliche Prozessparameter im erfindungsgemäßen Verfahren sind insbesondere Druck, Temperatur, Polymerkonzentration und Molmassenverteilung.

40

- Unter stationärem Zustand im Sinne der Erfindung ist nicht zu verstehen, dass die relevanten Prozessparameter während des gesamten Verfahrens bzw. in der gesamten Ultrafiltrationsanlage konstant sein müssen. Zum Beispiel ist der Druck in dem wässrigen
- 45 Medium in der Regel nicht in der ganzen Anlage an allen Stellen gleich, sondern im Allgemeinen in oder nach der Fördereinrichtung, die das wässrige Medium durch die Anlage fördert, höher als

z. B. am Ausgang einer Ultrafiltrationseinheit. Der Eingangsdruck (an der oder den Ultrafiltrationseinheiten) ist jedoch während des erfindungsgemäßen Verfahrens ebenso im Wesentlichen konstant wie der Ausgangsdruck der Ultrafiltrationseinheit(en). Das bedeutet, dass jeder Wert eines Prozessparameters an einem Ort von dem Wert an einem anderen Ort abweichen kann, dass aber der Wert an einem Ort betrachtet über einen langen Zeitraum im Wesentlichen konstant ist, d. h. zeitlich im Wesentlichen konstant ist. Bei solchen Systemen, bei denen kontinuierlich Edukte eingespeist und Produkt(e) entnommen werden, spricht man statt von einem stationären Zustand auch von einem Fließgleichgewicht oder Fließgleichgewichtszustand.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können in Wasser lösliche oder dispergierbare aminogruppenhaltige Polymere, die üblicherweise eine breite Molmassenverteilung aufweisen, in enger verteilte Polymere mit hochmolekularen Anteilen und in Polymere mit niedermolekularen Anteilen getrennt werden. Aminogruppen enthaltende Polymerisate sind bekannt. Sie sind z. B. in dem oben zitierten Stand der Technik beschrieben. Auf die dort angegebenen Publikationen wird hiermit in vollem Umfang Bezug genommen.

Es handelt sich dabei z. B. um

- a) die z. B. in der WO 97/25367 beschriebenen Reaktionsprodukte von Alkylendiaminen oder Polyalkylenpolyaminen mit mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzern. So erhältliche Polyethylenimine haben in der Regel eine breite Molmassenverteilung und mittlere Molmassen M_w von beispielsweise 120 bis $2 \cdot 10^6$, vorzugsweise 430 bis $1 \cdot 10^6$. Zu dieser Gruppe gehören auch mit Ethylenimin gefropfte und mit Bisglycidylethern von Polyethylenglykolen vernetzte Polyamidoamine, die in der genannten US-A 4 144 123 beschrieben werden.
- b) Reaktionsprodukte, die erhältlich sind durch Umsetzung von Michaeladditionsprodukten aus Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gefropften Polyamidoaminen sowie Mischungen der genannten Verbindungen und monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen mit mindestens bifunktionellen Vernetzern. Solche Reaktionsprodukte sind beispielsweise aus der WO-A-94/184743 bekannt. Zu ihrer Herstellung kommen außer den halogenhaltigen Vernetzern besonders die beschriebenen Klassen von halogenfreien Vernetzern in Betracht.

c) Wasserlösliche, vernetzte, teilweise amidierte Polyethylenimine, die aus der WO-A-94/12560 bekannt und erhältlich sind durch

- 5 - Reaktion von Polyethylenimininen mit einbasischen Carbon-
 säuren oder ihren Estern, Anhydriden, Säurechloriden oder
 Säureamiden unter Amidbildung und
- 10 - Umsetzung der amidierten Polyethylenimine mit mindestens
 zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzern.

15 Die mittleren Molmassen M_w der in Betracht kommenden Poly-
 ethylenimine können bis zu 2 Mio. betragen und liegen vor-
 zugsweise in dem Bereich von 1 000 bis 50 000. Die Polyethy-
lenimine werden partiell mit einbasischen Carbonsäuren ami-
diert, so dass beispielsweise 0,1 bis 90, vorzugsweise 1 bis
50 %, der amidierbaren Stickstoffatome in den Polyethylenimi-
ninen als Amidgruppe vorliegt. Geeignete, mindestens zwei funk-
tionelle Doppelbindungen enthaltende Vernetzer sind oben ge-
20 nannt. Vorzugsweise werden halogenfreie Vernetzer eingesetzt.

25 d) Polyethylenimine sowie quaternisierte Polyethylenimine. Es
 kommen hierfür z. B. sowohl Homopolymerisate von Ethylenimin
 als auch Polymere in Betracht, die beispielsweise Ethylenimin
(Aziridin) aufgepfropft enthalten. Die Homopolymerisate wer-
den beispielsweise durch Polymerisieren von Ethylenimin in
wässriger Lösung in Gegenwart von Säuren, Lewis-Säuren oder
Alkylierungsmitteln wie Methylchlorid, Ethylchlorid, Pro-
pylchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlorethylen
30 hergestellt. Die so erhältlichen Polyethylenimine haben eine
 breite Molmassenverteilung und mittlere Molmassen M_w von bei-
 spielsweise 129 bis $2 \cdot 10^6$, vorzugsweise 430 bis $1 \cdot 10^6$.

35 Die Polyethylenimine und die quaternisierten Polyethylenimine
 können gegebenenfalls mit einem mindestens zwei funktionelle
 Gruppen enthaltenden Vernetzer (siehe oben) umgesetzt sein.
 Die Quaternisierung der Polyethylenimine kann beispielsweise
 mit Alkylhalogeniden wie Methylchlorid, Ethylchlorid, He-
 xylchlorid, Benzylchlorid oder Laurylchlorid sowie mit bei-
40 spielsweise Dimethylsulfat vorgenommen werden. Weitere ge-
 eignete Aminogruppen enthaltende Polymere, deren Qualität
 durch Ultrafiltration verbessert werden kann, sind durch
 Strecker-Reaktion modifizierte Polyethylenimine, z. B. die
Umsetzungsprodukte von Polyethylenimininen mit Formaldehyd und
45 Natriumcyanid unter Hydrolyse der dabei entstehenden Nitrile
 zu den entsprechenden Carbonsäuren. Diese Produkte können ge-

10

gegebenenfalls mit einem mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzer (siehe oben) umgesetzt sein.

- 5 Außerdem eignen sich phosphonomethylierte Polyethylenimine und alkoxylierte Polyethylenimine, die beispielsweise durch Umsetzung von Polyethylenimin mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhältlich und in der WO 97/25367 beschrieben sind. Die phosphonomethylierten und die alkoxylierten Polyethylenimine können gegebenenfalls mit einem mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzer (siehe oben) umgesetzt sein.
- 10

- Vorzugsweise werden die aminogruppenhaltigen Polymere ausgewählt unter Polyalkylenimininen, Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, Polyalkylenglykolpolyaminen, mit Ethylenimin gepropften und anschließend mit mindestens bifunktionellen Vernetzern umgesetzten Polyamidoaminen und Gemischen und Copolymerisaten davon. Bevorzugt sind Polyalkylenimine, insbesondere Polyethylenimine, und die Derivate davon. Besonders bevorzugt sind mit Ethylenimin gepropfte und anschließend mit mindestens bifunktionellen Vernetzern umgesetzte Polyamidoamine.
- 15
- 20

- Insbesondere werden die vorstehend genannten aminogruppenhaltigen Polymere unter den in der DE-B-24 34 816, der DE-A-196 21 300 und der WO 97/25367 beschriebenen Polymeren ausgewählt. Auf diese Publikationen wird hiermit in vollem Umfang Bezug genommen.
- 25

- In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Polymere eingesetzt, die durch Kondensation von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren, insbesondere Adipinsäure, mit Poly(alkylen-diaminen), insbesondere Diethylentriamin, Triethylentetramin und Tetraethylenpentamin, oder Mono-, Bis-, Tris- oder Tetra(amino-propyl)ethylendiamin oder Gemischen davon, Pfropfen der bei der Kondensation erhaltenen Polyamidoamine mit Ethylenimin und anschließendes Vernetzen erhältlich sind. Vorzugsweise wird mit soviel Ethylenimin gepfropft, dass das Polyamidoamin pro basischer Stickstoffgruppierung 2 bis 50, bevorzugt 5 bis 10 Ethylenimineinheiten aufgepfropft enthält. Das gepfropfte Polyamidoamin wird durch Umsetzung mit halogenfreien, mindestens bifunktionellen Vernetzern, bevorzugt Bisglycidylethern eines Polyalkylenglykols, vernetzt. Besonders bevorzugt sind Bisglycidylether von Polyethylenglykolen mit Molekulargewichten zwischen 400 und 5 000, insbesondere 500 bis 3 000, wie z. B. etwa 600 oder etwa 2 000.
- 30
- 35
- 40
- 45 Die Ultrafiltration von in Wasser löslichen aminogruppenhaltigen synthetischen Polymeren mit breiter Molmassenverteilung erfolgt vorzugsweise so, dass man ein wässriges Medium mit einem Polymer-

11

gehalt von 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 15 Gew.-%, kontinuierlich in die Ultrafiltration einspeist und am Ende des Verfahrens ein Retentat mit einem Polymergehalt von größer als 5 Gew.-%, bevorzugt größer als 7 Gew.-%, kontinuierlich aus dem 5 Ultrafiltrationskreislauf austrägt. In der Regel hat das aus dem Ultrafiltrationskreislauf ausgetragene Retentat einen Polymergehalt von weniger als 50 Gew.-%, insbesondere von kleiner als 30 Gew.-% und besonders bevorzugt kleiner als 20 Gew.-%. Die Ultrafiltration der aminogruppenhaltigen Polymere wird vorzugsweise 10 so durchgeführt, dass man 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-% der eingesetzten Polymere als Permeat abtrennt und die Polymeren mit höherer mittlerer Molmasse gegebenenfalls aus dem Retentat isoliert. Die Menge der als Permeat abgetrennten niedermolekularen Polymere beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform 30 bis 15 70 Gew.-%.

Die Temperatur der wässrigen Polymerlösungen liegt bei der Ultrafiltration in der Regel in einem Bereich von 0 bis 100 °C, kann aber auch über 100 °C betragen, insbesondere, wenn die Ultrafiltration 20 unter Druck durchgeführt wird. Vorzugsweise wird die Ultrafiltration bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 90 °C, besonders bevorzugt 50 bis 70 °C durchgeführt. Die Ultrafiltration wird im Allgemeinen unter erhöhtem Druck auf der Seite des Retentats durchgeführt, z. B. bei Drücken von 0,5 bis 50, vorzugsweise 25 1 bis 30 bar.

Der pH-Wert der wässrigen Lösungen von aminogruppenhaltigen Polymeren beträgt bei der Ultrafiltration z. B. in der Regel 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 13 und insbesondere 7 bis 12.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt mit einer Ultrafiltrationsanlage, die mindestens einen Zulauf (Einspeisung) für das zu filtrierende, aminogruppenhaltige Polymer enthaltende wässrige Medium (Polymerzulauf), mindestens einen Ultrafiltrationskreislauf mit mindestens einer Ultrafiltrationseinheit, Mittel zum 35 Austrag des Permeats, Mittel zum Austrag des Retentats sowie gegebenenfalls Fördervorrichtungen und Zuläufe für polymerfreies wässriges Medium (Mediumzulauf) aufweist.

40 Zum Anfahren der Anlage wird der Ultrafiltrationskreislauf über den Polymerzulauf mit Edukt (d. h. unfiltriertem polymerhaltigem wässrigem Medium) beschickt und das wässrige polymerhaltige Medium im Kreis gefahren. Beim Passieren der Ultrafiltrationseinheit wird das wässrige polymerhaltige Medium in Permeat und 45 tentat aufgetrennt. Das Retentat verbleibt im Kreislauf, das Permeat wird kontinuierlich aus dem Kreislauf ausgetragen. Der durch den kontinuierlichen Permeataustrag verursachte Verlust an wäss-

- rigem Medium wird durch konstante Zufuhr von Edukt und gegebenenfalls von im Wesentlichen polymerfreiem wässrigem Medium ausgeglichen. Gegebenenfalls kann das aus der Aufkonzentration des Permeats der Polymerfraktionierung mittels Dünnschichtverdampfung
- 5 erhaltene Destillat oder das mittels reverser Osmose erhaltene Permeat als wässriges Medium für die Ultrafiltration eingesetzt werden. Das wässrige polymerhaltige Medium wird solange im Kreis gefahren, bis der gewünschte Filtrationsgrad erreicht ist. Während des Anfahrens ähnelt das erfindungsgemäße Verfahren somit
- 10 den Verfahren des Standes der Technik. Wenn der gewünschte Filtrationsgrad im erfindungsgemäßen Verfahren erreicht ist, wird kontinuierlich Retentat mit dem gewünschten Filtrationsgrad entnommen und konstant so viel Edukt und gegebenenfalls im Wesentlichen polymerfreies wässriges Medium, z. B. Destillat aus der
- 15 Dünnschichtverdampfung oder bevorzugt Permeat aus der reversen Osmose, zugefahren, dass der Filtrationsgrad und der Retentataustrag konstant bleiben, d. h. das Verfahren befindet sich jetzt im stationären Zustand. Im stationären Zustand weist das im Kreislauf befindliche polymerhaltige wässrige Medium im Wesentlichen
- 20 den gewünschten Filtrationsgrad und/oder die gewünschte Konzentration auf, d. h. es liegt ständig in einem Zustand vor, der dem Endzustand des diskontinuierlichen Verfahrens des Standes der Technik entspricht.
- 25 Die Regelung des kontinuierlichen Retentataustrags, d. h. der Menge an Retentat, die pro Zeiteinheit aus dem Ultrafiltrationskreislauf kontinuierlich ausgetragen wird, kann über verschiedene Prozessparameter, wie z. B. Polymerkonzentration, Viskosität, Leitfähigkeit, Durchfluss, Druck, insbesondere den Eingangsdruck
- 30 der Ultrafiltrationseinheit(en), Strömungsgeschwindigkeit, insbesondere die Anströmgeschwindigkeit und die Überströmung erfolgen.

- Die Regelung des Austrags erfolgt vorzugsweise entweder über den Eingangsdruck der Ultrafiltrationseinheit und/oder über die Poly-
- 35 merkonzentration, z. B. in Form einer Online-Feststoffbestimmung des erhaltenen Retentats, oder alternativ durch Messung der Polymerkonzentration und des Flusses des eingespeisten Polymers (Edukt) und des Retentats beim Austrag auf dem Verfahren. Bei der ersten Variante spricht man in der Regel von einem druck- bzw.
- 40 viskositätsgesteuerten Austrag, bei der zweiten Variante von einem abtrenngesteuerten Austrag.

- In der Regel weisen die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten wasserlöslichen, aminogruppenhaltigen Polymere eine
- 45 breite Molmassenverteilung M_w/M_n , vorzugsweise eine M_w/M_n von größer als 100, insbesondere größer als 200 und besonders bevorzugt im Bereich von 300 bis 1000, auf. So können beispielsweise mit

Ethylenimin gepfropfte, vernetzte Polyamidoamine eine Molmassenverteilung M_w/M_n von etwa 400 haben. Die Bestimmung der Molmassenverteilung erfolgt durch Gelpermeationschromatographie, bezogen auf Pullulan-Standards, mit Wasser als Elutionsmittel. Für das 5 erfindungsgemäße Verfahren eignen sich vorzugsweise Polymerausgangslösungen oder -dispersionen mit Brookfield-Viskositäten (siehe unten) im Bereich von 10 bis 1000 mPas. Die erfindungsgemäß hergestellten Retentate haben beispielsweise Viskositäten von 20 bis 2 500, vorzugsweise 50 bis 800 und besonders bevorzugt 80 10 bis 300 mPas (gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter an 10 gew.- %igen wässrigen Polymerlösungen bei 20 °C und pH 10) und eine Molmassenverteilung M_w/M_n von beispielsweise 2 bis 350, vorzugsweise 10 bis 300.

15 Vorzugsweise wird die Ultrafiltration so durchgeführt, dass das Verhältnis der Molmassenverteilung des eingespeisten Polymers zu der Molmassenverteilung des mit dem Verfahren erhaltenen Retentats größer als 1,1, insbesondere größer als 1,2 und besonders bevorzugt größer 1,3 ist, z. B. etwa 1,5, etwa 2 oder etwa 10.

20

Vorzugsweise umfasst das erfindungsgemäße Verfahren zur Fraktionierung von aminogruppenhaltigen Polymeren durch Ultrafiltration folgende Schritte:

25 a) Kontinuierliches Leiten der Polymerlösung oder -dispersion zu einer Ultrafiltrationseinheit,

b) Auftrennen der Polymerlösung oder -dispersion in der Ultrafiltrationseinheit in ein Permeat und ein Retentat,

30

c) Ausleiten des Permeats aus dem Verfahren,

d) Austragen eines Teils des Retentats aus dem Verfahren; Vermischen des anderen Teils des Retentats mit der Polymerlösung oder -dispersion in Schritt a) und gegebenenfalls im Wesentlichen polymerfreiem wässrigem Medium und Leiten des Gemischs zu der Ultrafiltrationseinheit.

35

Wenn das Verfahren zweistufig durchgeführt wird, wird vorzugsweise der in d) ausgetragene Teil des Retentats einer weiteren Fraktionierung nach einem Verfahren mit den Schritten a) bis d) unterworfen.

40

Wenn das erfindungsgemäße Verfahren mehr als zwei Stufen umfasst, werden die vorstehend beschriebenen Verfahrensschritte vorzugsweise 45 sinngemäß auf die weiteren Stufen angewendet.

14

Vorzugsweise umfasst das Verfahren eine vorgeschaltete Anfahphase, die folgende Schritte aufweist:

- 5 a) Kontinuierliches Leiten der Polymerlösung oder -dispersion zu einer Ultrafiltrationseinheit,
- b) Auftrennen der Polymerlösung oder -dispersion in der Ultrafiltrationseinheit in ein Permeat und ein Retentat,
- 10 c) Ausleiten des Permeats aus dem Verfahren,
- d) Vermischen des gesamten Retentats mit der Polymerlösung oder -dispersion im Schritt a) und gegebenenfalls mit im Wesentlichen polymerfreiem Medium und Leiten des Gemischs zu der Ultrafiltrationseinheit, bis im Retentat der gewünschte Fraktionierungsgrad erreicht ist.
- 15

Die bei der Fraktionierung als Permeat abgetrennten niedermolekularen Anteile an Polymeren können in den Herstellungsprozess der bei der Ultrafiltration als Ausgangsprodukte eingesetzten wasserlöslichen Polymeren zurückgeführt werden, d. h. sie werden zur Synthese von breit verteilten, wasserlöslichen, aminogruppenhaltigen Polymeren eingesetzt, die dann erneut der Ultrafiltration unterworfen werden können. Sofern die Konzentration des Permeats der Fraktionierung (Gehalt an aminogruppenhaltigem Polymer) niedriger ist als z. B. für eine Rückführung in die Herstellung der Polymere gewünscht, kann dieses Permeat aufkonzentriert werden, z. B. durch Abdestillieren von Wasser, vorzugsweise durch Dünnschichtverdampfung, oder durch Entfernen von Wasser durch Membranfiltrationsverfahren, deren Membranen vorzugsweise geringere Porendurchmesser aufweisen als die zuvor bei der Fraktionierung des Polymers eingesetzten Membranen. Insbesondere für die Aufkonzentrierung des Permeats geeignete Membranfiltrationsverfahren sind die sogenannte enge Ultrafiltration, die Nanofiltration und die reverse Osmose bzw. umgekehrte Osmose. Diese Verfahren werden im Folgenden einheitlich unter dem Begriff reverse Osmose oder umgekehrte Osmose zusammengefasst. Die Schritte des Aufkonzentrierens können als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens oder separat in einer eigenen Anlage durchgeführt werden. In beiden Fällen findet die Aufkonzentration vorzugsweise außerhalb des Ultrafiltrationskreislaufes statt.

Bei der umgekehrten Osmose werden vorzugsweise Membranen mit einer Ausschlussgrenze für elektrisch neutrale Moleküle von 50 bis 5 000 Dalton eingesetzt. Beispielsweise sind Membranen mit Trenngrenzen von 50 bis 200 Dalton und NaCl-Rückhaltungen von 50 bis 99,9 % (meist als reverse Osmose-Membran bezeichnet), Membranen

mit Trenngrenzen von 150 bis 2000 Dalton und NaCl-Rückhaltungen von 0 bis 60 % (meist als Nanofiltrations-Membranen bezeichnet) sowie Membranen mit Trenngrenzen von 1000 bis 5000 Dalton und NaCl-Rückhaltungen von 0 bis 20 % (meist als Membranen für die enge Ultrafiltration bezeichnet), oder Kombinationen davon geeignet. Als Membranmaterialien eignen sich vorzugsweise die bereits oben genannten Materialien und insbesondere polymere Materialien, wie Polyamid, Polyimid, Polysulfon und Polyethersulfon, oder nichtpolymere Materialien, wie keramische Werkstoffe, z. B. auf Basis von Al_2O_3 oder TiO_2 , oder Kohlenstoff. Geeignet sind z. B. Membranen in Form von Rohren, Hohlfasern, Hohlfasermodule, Flachmodulen oder Spiral-Wickel-Modulen. Geeignete Membranen sind z. B. Desal 3 und Desal 5 der Fa. Desal und HO51 der Fa. Osmo-nics. Das Permeat kann vor der Aufkonzentration gesammelt und anschließend der Aufkonzentration zugeführt werden. Vorzugsweise wird die Aufkonzentration des aus dem erfindungsgemäßen kontinuierlichen Verfahren erhaltenen Permeats kontinuierlich durchgeführt. In diesem Fall kann auf die aufwendige Sammlung des Permeats in Sammelbehältern verzichtet werden, was gegenüber dem Stand der Technik eine Zeit-, Platz- und Kostenersparnis darstellt. Besonders geeignet für die kontinuierliche Aufkonzentration des Permeats ist eine ein-, zwei- oder mehrstufige umgekehrte Osmose. Dazu wird der kontinuierlich anfallende Permeatstrom vorzugsweise mit einem Prozessdruck von 10 bis 120 bar, insbesondere 40 bis 70 bar, und einer Prozesstemperatur von 5 bis 150 °C, insbesondere 10 bis 100°C und besonders bevorzugt 30 bis 70 °C, der umgekehrten Osmose zugeführt. Vorzugsweise wird die umgekehrte Osmose bei einer Membranüberströmung von 0,05 bis 5 m/s und insbesondere 0,1 bis 4 m/s durchgeführt. Für die Durchführung der umgekehrten Osmose an Spiral-Wickel-Modulen haben sich Membranüberströmungen von 0,1 bis 1,5 m/s und insbesondere 0,2 bis 1 m/s bewährt. Durch Kopplung der erfindungsgemäßen kontinuierlichen Fraktionierung durch Ultrafiltration mit einer kontinuierlichen Aufkonzentrierung des Fraktionierungspermeats durch reverse Osmose erhält man gegenüber Verfahren, die eine diskontinuierliche Ultrafiltration mit einer anschließenden Aufkonzentrierung des Permeats beinhalten, die folgenden weiteren Vorteile. Da das aus der erfindungsgemäßen kontinuierlichen Ultrafiltration ausgetragene Permeat im Wesentlichen in konstanter Menge, konstanter Zusammensetzung und konstanter Polymerkonzentration, anfällt, lässt sich die anschließende kontinuierliche umgekehrte Osmose besonders vorteilhaft durchführen, was z. B. Effizienz und leichte Regelbarkeit des Verfahrens betrifft. Darüber hinaus benötigt die Aufkonzentration keine Kapazitätsreserven, die beim Batch-Verfahren durch die sich ständig ändernde Permeatkonzentration, -zusammensetzung und -menge erforderlich sind.

Wenn das Permeat aufkonzentriert wird, stellt man z. B. eine Konzentration von 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% an Polymer ein.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens führt man eine wie vorstehend beschriebene kontinuierliche ein- oder mehrstufige Ultrafiltration durch, führt das kontinuierlich erhaltene Permeat einer kontinuierlichen Aufkonzentration, insbesondere einer ein- oder mehrstufigen Aufkonzentration durch umgekehrte Osmose, zu, in der das Permeat der Ultrafiltration auf eine Polymerkonzentration im Bereich von 5 bis 35, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% aufkonzentriert wird. Besonders vorteilhaft wird das erhaltene Konzentrat zur Herstellung der erfindungsgemäß zu fraktionierenden Polymere eingesetzt, vorzugsweise durch Pfropfen mit Ethylenimin und anschließender Vernetzung mit mindestens 2 funktionelle Gruppen aufweisenden Vernetzern, und die so erhaltenen Polymere werden der erfindungsgemäßen kontinuierlichen Ultrafiltration unterworfen. Das erhaltene Permeat aus der reversen Osmose wird bevorzugt als wässriges Medium für die Ultrafiltration wieder eingesetzt.

Bezüglich der kontinuierlichen mehrstufigen Ultrafiltration hat sich überraschenderweise gezeigt, dass beim Arbeiten in konzentrierter Fahrweise, z. B. in einer 4-stufigen kontinuierlichen Ultrafiltration, die Polymertransmembranflüsse der Batch-Fahrweise erreicht werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet somit eine große Zahl von Vorteilen gegenüber einem Batch-Verfahren:

- 30 - geringerer Wasserbedarf für die Trennung
 - höhere Permeatkonzentration
 - geringerer Aufwand bei der Aufkonzentration des Permeats
 - gleichmäßiger Anfall des Permeats (keine Spitzenanfälle)
- 35 Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren andere Retentate und Permeate erhalten werden als bei der diskontinuierlichen Ultrafiltration des Standes der Technik, selbst wenn in beiden Fällen gleiche Ultrafiltrationseinheiten bzw. gleiche Ultrafiltrationsmembranen eingesetzt werden. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Retentate weisen bei gleicher Polymerkonzentration und gleichem Anreicherungsgrad in der Regel geringere Viskositäten bei gleicher Wirksamkeit auf.
- 45 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein aminogruppenhaltiges synthetisches Polymer, das erhältlich ist in Form einer Lösung, z. B. in Form des bei dem erfindungsgemäßen Ultra-

filtrationsverfahren erhaltenen Retentats oder eines Konzentrats davon oder in fester Form durch Gewinnung des Polymers aus dem Retentat.

- 5 Die in Form des Retentats erhältlichen Polymere werden vorzugsweise als Retentions-, Entwässerungs-, Flockungs- und Fixiermittel bei der Herstellung von Papier verwendet. Sie werden zu diesem Zweck dem Papierstoff in den üblichen Mengen von beispielsweise 0,01 bis 1 Gew.-% zugesetzt. Gegenüber der gleichen Menge
- 10 an aminogruppenhaltigen Polymeren gleicher Zusammensetzung, die durch diskontinuierliche Ultrafiltration hergestellt wurden, erhält man mit dem im Retentat verbleibenden Anteil an wasserlöslichen, aminogruppenhaltigen Kondensaten und/oder Additionsprodukten eine zumindest vergleichbare Retentions- und Entwässerungs-
- 15 wirkung. Überraschenderweise aber ist die Viskosität des Retentats erheblich geringer. Das Retentat ist deshalb wesentlich besser handhabbar.

- Ebenso sind die als Retentat anfallenden Polymere in Kombination
- 20 mit anionischen, neutralen oder kationischen hochmolekularen Polyacrylamiden in hervorragender Weise als Retentions-, Entwässerungs- oder Fixiermittel geeignet. Ähnliche Systeme sind aus der Literatur bekannt, vgl. EP-A-0 223 223, EP-A-0 235 893 und EP-A-0 335 575.

- 25 Auch Kombinationen der als Retentat anfallenden Polymeren mit kolloidaler Kieselsäure bzw. Bentoniten oder zusätzlich mit anionischen, neutralen oder kationischen hochmolekularen Polyacrylamiden als dritter Komponente sind in ganz besonderer Weise als
- 30 Retentions-, Entwässerungs- oder Fixiermittel bei der Herstellung von Papier einsetzbar. Verfahren zur Herstellung von Papier mit kationischen Hilfsmitteln, die keiner besonderen Nachbehandlung wie zum Beispiel einer Ultrafiltration unterworfen wurden, sind beispielsweise bekannt aus EP-A-0 223 223, EP-A-0 235 893 und EP-
- 35 A-0 335 575. Setzt man dabei die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Retentate ein, so erhält man eine signifikante Verbesserung der Entwässerungsgeschwindigkeit und Retention bei der Papierherstellung.

- 40 Die bei der Ultrafiltration als Retentat anfallenden Anteile an Polymeren werden außerdem als Flockungsmittel für Klärschlämme, als Haftvermittler bei der Herstellung von Verbundfolien, als Additiv in Haar- und Hautpflegemitteln und als Mittel zur Immobilisierung von anionischen Wirkstoffen z. B. bei der Herstellung von
- 45 Medikamenten, im Pflanzenschutz oder im Materialschutz, z. B. bei der Konservierung von Holz, verwendet.

Als Haftvermittler für die Herstellung von Verbundfolien werden vorzugsweise die bei der Ultrafiltration erhältlichen Retentate von Polyethylenimininen verwendet, die eine mittlere Molmasse M_w von beispielsweise 10^5 bis $2 \cdot 10^6$ haben. Solche Retentate ergeben fe-
5 stere Verbunde mit einer erhöhten Alterungsbeständigkeit. Da die niedermolekularen Bestandteile aus den ultrafiltrierten Polyethylenimininen abgetrennt sind, eignen sich die Retentate insbesondere als Primer für die Herstellung von Lebensmittelverpackungen sowie als Additiv in Haar- und Hautpflegemitteln.

10

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu begrenzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zunächst anhand der Figuren 1
15 und 2 erläutert.

In der einstufigen Ultrafiltrationsanlage der Figur 1 gibt 1 den Einspeisungsort und die Umlaufrichtung des wässrigen polymerhaltigen Mediums an. Der Ultrafiltrationskreislauf 2 umfasst eine
20 Umlaufpumpe 3, einen (optionalen) Wärmetauscher 4 und eine Ultrafiltrationseinheit bzw. ein Membranmodul 5 sowie einen Auslass 11 für Retentat und 12 für Permeat. Gewünschtenfalls kann durch Zugabe von wässrigem Medium über 14 und Ventil 13 die gewünschte Konzentration, Viskosität und/oder der gewünschte Druck einge-
25 stellt werden. Ferner sind Hilfseinrichtungen, wie Drosselventile 6 und 7, Hähne 8, 9 und 10, sowie Mess- und Regeleinrichtungen P1, P2, T1 und F1 für Druck, Temperatur und Fluss vorhanden, welche die Drosselventile 6 und 7, Wärmetauscher 4 und die Umlaufpumpe 3 steuern.

30

Zum Anfahren der Anlage wird der Kreislauf 2 mit der zu filtrierenden Polymerlösung über 1 geflutet. Die Polymerlösung wird dann über die Ultrafiltrationseinheit bzw. das Membranmodul 5 im Kreislauf gefahren, wobei der Transmembrandruck über Ventil 6 ge-
35 regelt wird. Über den Hahn 10 wird solange Permeat durch freien Ablauf ausgetragen, bis im Kreislauf die gewünschte Konzentration der Polymerlösung erreicht ist. Der Retentatablauf wird dann mittels Hahn 8 auf freien Ablauf gestellt. Die zu diesem Zeitpunkt vorliegende Stellung des Drosselventils 6 wird fixiert und der
40 Eingangsdruck vor der Ultrafiltrationseinheit 5 wird über das Drosselventil 7 konstant auf den zu diesem Zeitpunkt anstehenden Wert geregelt. Auf diese Weise wird Retentat druckgesteuert ausgetragen und das Permeat läuft frei ab. Ausgetragenes Retentat und Permeat werden durch frische, unfiltrierte Polymerlösung er-
45 setzt, die durch den Sog der Umlaufpumpe 3 über 1 angesaugt wird.

19

Bei der Anlage der Figur 2 sind 4 Ultrafiltrationskreisläufe I bis IV hintereinander geschaltet. Die wässrige Polymerlösung wird über 101 eingespeist. Der Ultrafiltrationskreislauf 102 jeder Stufe umfasst eine Umlaufpumpe 103, einen optionalen Wärmetauscher 104, eine Ultrafiltrationseinheit bzw. ein Membranmodul 105 und einen Auslass für das Permeat 106. Ferner weist jede Stufe 5 Hilfseinrichtungen, wie Drosselventile 107, Hähne 108 sowie Mess- und Regelkreise P, T, F und FF für Druck, Temperatur und Fluss auf (diese sind mit gestrichelten Linien eingezeichnet). Das Retentat 10 gelangt über Leitungen 109 von einer Ultrafiltrationsstufe in die nächste Ultrafiltrationsstufe und kann dabei durch Zugabe von wässrigem Medium über 110 und die Ventile 113 auf die gewünschte Konzentration, Viskosität und/oder den gewünschten Druck eingestellt werden. Der Austrag des Retentats erfolgt über den 15 Auslass 111 und der Austrag des Permeats durch Auslass 112.

Das Anfahren erfolgt durch Fluten der Anlage mit der zu filtrierenden Polymerlösung. Diese wird dann in jeder Stufe im Kreislauf gefahren, wobei jeweils ein Teil des Retentats der Stufen I bis 20 III über die Leitung 109 in die nächstfolgende Stufe eingespeist wird, bis in der Stufe IV die gewünschte Konzentration der Polymerlösung erreicht ist. Das Retentat wird dann über den Auslass 111 druckgesteuert ausgetragen, Permeat läuft frei über die Auslässe 106 bzw. 112 ab. Retentat und Permeat werden durch frische 25 Polymerlösung ersetzt, die durch den Sog der Umlaufpumpe 103 des Kreislaufs I über 101 angesaugt wird. Gewünschtenfalls kann über die Leitungen 110 und eine Verhältnisregelung FF Wasser zum Verdünnen eingespeist werden. Die letzte Stufe (Stufe IV) kann auch als reine Konzentrationsstufe betrieben werden.

30

Im Übrigen gelten die folgernden Definitionen:

Transmembrandruck = (Druck Moduleingang + Druck Modulausgang) / 2
- Druck Permeatseite;

35 Polymertransmembranfluss = Menge an Polymer in kg, berechnet als Feststoff, das pro Stunde durch 1 m² Filterfläche permeiert;

Anströmgeschwindigkeit = (Angeströmtes Volumen / Zeit) pro angeströmte Fläche;

40

Angeströmte Fläche (bei Hohlfasern) = Zahl der Hohlfasern x (Faserinnendurchmesser / 2)² x pi;

Massenaustausch = zugesetzte Menge Wasser, bezogen auf die Menge 45 Ausgangslösung zu Beginn der Ultrafiltration;

20

Die Prozentangaben in den anschließenden Beispielen bedeuten Gewichtsprozent, sofern sich nichts anderes ergibt.

Die Viskositäten wurden - falls aus den Beispielen nichts anderes hervorgeht - in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20 °C, einer Konzentration von 10 Gew.-% und einem pH-Wert von 10 gemessen.

In den Beispielen, in denen eine Ultrafiltration beschrieben ist, wurden Hohlfaserkartuschen der Firma A/G-Technology Corp., Needham, MA, USA, verwendet, welche zum Teil seriell verschaltet wurden, beispielsweise vom Typ UFP-100-E-4A (Filterfläche 0,042 m²; Hohlfaserdurchmesser 1 mm; Länge 36 cm), Typ UFP-500-E-6A bzw. UFP-500-H-6E (Filterfläche 0,56 m² bzw. 0,44 m²; Hohlfaserdurchmesser 1 mm bzw. 2 mm), Typ UFP-500-E-85 (Filterfläche 8,8 m²; Hohlfaserdurchmesser 1 mm), UFP-500-152M (Filterfläche gesamt 18,8 m²; Hohlfaserdurchmesser 1 mm). Sofern nicht explizit anders erwähnt, lag die gesamte Hohlfaserlänge bei 127 cm.

I. Herstellung der Polymere

20

Ia. Polymer 1

Nach der in der DE-B-24 34 816, Beispiel 3, angegebenen Vorschrift wird durch Kondensieren von Adipinsäure mit Diethylentriamin ein Polyamidoamin hergestellt und anschließend in wässriger Lösung mit soviel Ethylenimin gepfropft, dass das Polyamidoamin pro basischer Stickstoffgruppierung 6,7 Ethylenimin-Einheiten aufgepfropft enthält. Eine 10 %ige wässrige Lösung dieses Polymers (Polymer 1a) hat eine Viskosität von 22 mPas. Das Polymer 1a wird durch Umsetzung mit einem Bis-Glycidylether eines Polyethylenglykols der mittleren Molmasse von 2000 gemäß den Angaben in Beispiel 3 der DE-B-24 34 816 vernetzt. Man erhält ein Ethylenimin-Einheiten enthaltendes Polymer (Polymer 1) mit einer breiten Molmassenverteilung (M_w/M_n von 400) und einer Viskosität von 120 mPas (bestimmt in 10%iger wässriger Lösung bei 20 °C und pH 10). Die Konzentration der wässrigen Lösung beträgt 12,5 %, der pH-Wert liegt bei pH= 10.

40 Ib. Polymer 2

Polymer 1a (mit Ethylenimin gepfropftes Polyamidoamin) wird durch Umsetzung mit einem Bis-Glycidylether eines Polyethylenglykols der mittleren Molmasse von 600 gemäß den Angaben in Beispiel 3 der DE-B-24 34 816 vernetzt. Man erhält ein Ethylenimin-Einheiten enthaltendes Polymer (Polymer 2) mit einer breiten Molmassenverteilung (M_w/M_n von 400) und einer

21

Viskosität von 120 mPas (bestimmt in 10%iger wässriger Lösung bei 20 °C und pH 10). Die Konzentration der wässrigen Lösung beträgt 12,5 %, der pH-Wert liegt bei pH= 10.

5 II. Vergleichsbeispiele

Vergleichsbeispiel VB1:

Diskontinuierliche Ultrafiltration mit verdünnter Fahrweise (1a) und Fahrweise im Konzentrationsmodus (1b)

10

3,1 kg Polymer 1 mit einem Feststoffgehalt von 12,5 % werden in einem Vorratsgefäß vorgelegt. Das Polymer wird mittels einer Verdrängerpumpe mit einer anfänglichen Anströmgeschwindigkeit der Hohlfasern von 1,0 m/s über ein Hohlfasermodule mit einer Filterfläche von 0,04 m², einem Hohlfaserdurchmesser von 1 mm und einer Länge von 36,2 cm gepumpt und das Retentat zurück ins Vorratsgefäß geleitet. Der Transmembrandruck wird zu Versuchsbeginn mittels eines Ventils am Modulausgang auf 2,1 bar geregelt. Nach dem Start der Filtration wird der Eingangsdruck durch Anpassung der Pumpenleistung konstant auf 3,4 bar gehalten. Die Versuchstemperatur lag bei 60 °C.

15

20

1a. Während der Ultrafiltration wird durch Wassernachdosierung in das Vorratsgefäß der Füllstand im Vorratsgefäß konstant gehalten, bis ein Massenaustausch von 4 erreicht war, d. h. die vierfache Menge Wasser, bezogen auf die Menge der Ausgangslösung zu Beginn der Ultrafiltration, zugesetzt worden war. Anschließend wurde ohne weiteren Wasserzusatz unter Füllstandsabsenkung weiterfiltriert und damit das Retentat aufkonzentriert. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

25

30

1b. Während der Ultrafiltration wurde nur 91 % der als Permeat ausgetragenen Flüssigkeitsmenge durch Zufuhr von Wasser ersetzt, d. h. es wurde unter permanenter Füllstandsabsenkung ultrafiltriert. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

35

40

Vergleichsbeispiel VB2:

Diskontinuierliche eingangsdruckgesteuerte Ultrafiltration in verdünnter Fahrweise (2a) und Fahrweise im Konzentrationsmodus (2b)

45

Polymer 2 wurde in einem Vorratsgefäß vorgelegt und mittels einer Verdrängerpumpe mit einer konstanten Anströmgeschwindigkeit der Hohlfasern von 0,5 m/s über Hohlfasermodule (Fil-

22

terfläche 0,56 m², Hohlfaserdurchmesser 1 mm, Gesamtlänge 127 cm) gepumpt und zurück in das Vorratsgefäß geführt. Der Transmembrandruck wurde mittels eines Ventils am Modulausgang während des Versuchs auf 2,1 bar geregelt. Gegen Ende des Versuchs wurde die Anströmgeschwindigkeit bis auf 0,3 m/s zurückgeregelt, so dass der Eingangsdruck am Modul 4 bar nicht überschritt. Die Versuchstemperatur lag bei 65 °C.

VB2a:

Es wurden 10,3 kg Polymer 2 mit einem Feststoffgehalt von 12,3 % eingesetzt. Während der Ultrafiltration wurde durch Wassernachdosierung ins Vorratsgefäß der Füllstand im Vorratsgefäß bis zu einem Massenaustausch von 2,4 konstant gehalten. Anschließend wurde die Ultrafiltration ohne Wasserzusatz durchgeführt, bis der Füllstand im Vorratsgefäß 47 % des Anfangsfüllstands aufwies. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

VB2b:

Es wurden 7,74 kg Polymer 2 mit einem Feststoffgehalt von 16 % vorgelegt. Die Wasserzudosierung wurde so geregelt, dass über die ganze Versuchszeit am Ultrafiltrationsmodul ein Eingangsdruck von 4 bar vorlag. Die Ultrafiltration wurde durchgeführt, bis der Feststoffgehalt des Retentats bei 10,5 % lag, was einem Massenaustausch von 1,75 entspricht. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiel VB3:

Diskontinuierliche Ultrafiltration zum Erzielen eines hohen Feststoffgehalts

2000 kg Polymer 2 wurden in einem Vorratsgefäß vorgelegt und mittels einer Verdrängerpumpe mit einer konstanten Anströmgeschwindigkeit von 0,5 m/s über Module mit einem Hohlfaserdurchmesser von 1 mm, einer Gesamtlänge von 127 cm und einer Gesamtfilterfläche von 64 m² gepumpt und anschließend in das Vorratsgefäß zurückgeleitet. Der Transmembrandruck wurde während des Versuchs mittels eines Ventils am Modulausgang auf 2,1 bar geregelt. Durch Wassernachdosierung ins Vorratsgefäß wird der Füllstand im Vorratsgefäß bis zu einem Massenaustausch 2,5 konstant gehalten. Anschließend wurde ohne Zusatz von Wasser weiterfiltriert, bis ein Polymer mit einer Endkonzentration von 14,5 % erhalten wurde. Die weiteren Ergebnisse des Versuchs sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

III. Erfindungsgemäße Beispiele

Beispiel Bl:

Kontinuierliche vierstufige Ultrafiltration mit verdünnter Fahrweise (Bla) und in konzentrierter Fahrweise (Blb)

- 5 In den Beispielen Bla und Blb wurde für die Simulation einer kontinuierlichen vierstufigen Anlage eine kontinuierliche einstufige Anlage eingesetzt, das bei jeder Stufe erhaltene Retentat gesammelt und nach Einstellen der Konzentration mit Wasser als Ausgangsmaterial für die nächste Stufe eingesetzt.

10

Bla:

- Die kontinuierliche Ultrafiltration wurde an Polymer 2 mit einer Feststoffkonzentration von 12,5 % durchgeführt. Es wurden zwei seriell geschaltete Module mit einem Hohlfaserdurchmesser von 1 mm und einer Filterfläche von 0,56 m² eingesetzt. Die Daten der einzelnen Stufen sind in Tabelle 1 und 6 zusammengefasst. Dabei bedeutet "PK-Feed" (PK = Polymerkonzentration) die Polymerkonzentration des Zulaufs am Eingang einer Ultrafiltrationsstufe, "PK-Bleed" die Polymerkonzentration des Retentats am Ausgang dieser Ultrafiltrationsstufe und "PK-Permeat" die Polymerkonzentration des Permeats dieser Stufe. Der Moduleingangsdruck der Stufen 1 bis 3 wurde auf 3,0 ± 0,1 bar eingestellt.

- 25 Die Konzentrationen auf den einzelnen Stufen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1:

| 30 Stufe | Wasserzusatz
Wasser:Poly-
merlösung | PK-Feed | PK-Bleed | PK-Per-
meat | PTMF ¹⁾ |
|----------|---|---------|----------|-----------------|--------------------|
| 1 | 1,0:1 | 6,2 % | 8,8 % | 3,4 % | 0,69 |
| 2 | 1,1:1 | 4,2 % | 6,9 % | 1,7 % | 0,42 |
| 35 3 | 1,2:1 | 3,2 % | 5,9 % | 1,0 % | 0,25 |
| 4 | --- | 5,9 % | 10,5 % | 1,6 % | 0,15 |

1) Polymertransmembranfluss in kg/m²h

- 40 Weitere Ergebnisse dieses Versuchs sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Blb:

- Dieses Beispiel wurde analog Beispiel Bla durchgeführt, jedoch wurde bei den einzelnen Stufen weniger Wasser zugesetzt. Der Moduleingangsdruck der Stufen 1 bis 3 wurde auf

45

3,8 \pm 0,1 bar eingestellt. Die Daten der einzelnen Stufen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2:

| Stufe | Wasserzusatz
(Wasser:Poly-
merlösung) | PK-Feed | PK-Bleed | PK-Per-
meat | PTMF ¹⁾ |
|-------|---|---------|----------|-----------------|--------------------|
| 1 | 0,2:1 | 10,6 % | 13,2 % | 6,8 % | 0,86 |
| 2 | 0,7:1 | 7,6 % | 10,8 % | 3,7 % | 0,51 |
| 3 | 0,8:1 | 6,0 % | 9,4 % | 2,2 % | 0,31 |
| 4 | --- | 9,4 % | 10,8 % | 2,1 % | 0,19 |

¹⁾ Polymertransmembranfluss in kg/m²h

Weitere Ergebnisse dieses Versuchs sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Beispiel B2:

Kontinuierliche zweistufige Ultrafiltration

Die Ultrafiltration wurde analog zu Beispiel B1 durchgeführt, jedoch wurden auf der ersten Stufe Module mit einer Filterfläche von 0,56 m² und einem Hohlfaserdurchmesser von 1 mm und auf der zweiten Stufe Module mit einer Filterfläche von 0,44 m² und einem Hohlfaserdurchmesser von 2 mm eingesetzt. Der Moduleingangsdruck der ersten Stufe wurde hierbei bei einem Transmembrandruck von 2,1 bar und einer Anströmung von 0,5 m/s auf 4 bar eingestellt. Die Konstanthaltung des Drucks erfolgt unter Variation der Ausgangskonzentration. Die auf Stufe 1 erhaltenen Retentate wurden ohne weiteren Wasserzusatz in die zweite Stufe eingespeist. Hierbei diente der Eingangsdruck als Sollwert für die Regelung des Retentataustrags. Es wurden unter diesen Bedingungen fünf Versuche B2a bis B2e durchgeführt, die sich im Wesentlichen im Feststoffgehalt des erhaltenen Retentats unterscheiden. Die Daten der erhaltenen Retentate sind in Tabelle 3 und Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 3: Polymertransmembranflüsse von Stufe 1 und Stufe 2

| | | Polymertransmembranfluss
Stufe 1 in kg/m²h | Polymertransmembranfluss
Stufe 2 in kg/m²h |
|----|-----|---|---|
| 5 | B2a | 0,47 | 0,16 |
| | B2b | 0,42 | 0,12 |
| | B2c | 0,40 | 0,12 |
| | B2d | 0,35 | 0,11 |
| | B2e | 0,31 | 0,07 |
| 10 | VB3 | 0,20 (Batch) | --- |

Beispiel B3:

15 Drucklos gekoppelte kontinuierliche vierstufige Ultrafiltration mit druckgeregeltem Retentataustrag

20 Die Ultrafiltration wurde in einer wie in Figur 2 beschriebenen Apparatur durchgeführt, die jedoch auch in der Stufe IV eine geregelte Zuführung (vgl. Figur 2: 110/113) für wässriges Medium aufweist. Über diese Zuführungen wurde in den Stufen II, III und IV Wasser zudosiert. Es wurden pro Stufe Module mit einer Filterfläche von 0,56 m² und einem Hohlfaserdurchmesser von 1 mm eingesetzt, wobei in den Stufen I bis III eine Anströmung der Module von 0,5 m/s eingestellt wurde. Es wurde eine 9 Gew.-%ige Lösung des Polymers 2 eingesetzt. Die Zudosierung bezogen auf den Feed (Verhältnis von Wasser zu Polymerlösung) lag bei 0,53 (Stufe II), 0,62 (Stufe III) und 0,43 (Stufe IV). Der Transmembrandruck der Stufen I bis III wurde auf 2,2 bar eingeregelt. Die Steuerung des Retentataustrags erfolgt druckgeregelt über den Eingangsdruck der letzten Stufe (4,8 bar bei 0,4 m/s Anströmung). Die Ergebnisse sind in IV., Tabelle 4 und Tabelle 6, zusammengefasst.

35 IV. Anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäßen und nichterfindungsgemäßen Retentate

40 Die in Vergleichsbeispiel VB3 und erfindungsgemäßen Beispielen B2a bis B2e und B3 erhaltenen Retentate wurden auf ihre Eignung als Entwässerungs- und Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier auf zwei Stoffmodellen (Modell 1: nicht deinktes Altpapier für Karton und Liner; Modell 2: aufgebessertes gebleichtes Zeitungsdruckpapier) getestet. Als Maß für die Entwässerungsleistung wurde die Entwässerungszeit nach Schopper-Riegler bestimmt. Als Maß für die Reduktion von Faser, Fein- und Füllstoffen wurde die optische Durchlässigkeit des ablaufenden Siebwassers herangezogen. Die Messungen er-

folgen mit Hilfe eines Photometers der Fa. Lange bei 340 nm. Die im Folgenden angegebenen Messergebnisse sind Mittelwerte aus diesen Messungen. Die Retentions- und Entwässerungsmittel wurden pro Stoffmodell bei 4 Messungen mit Konzentrationen von 0,05 % und 0,1 % und 0,15 % und 0,2 % (erfindungsgemäße Retentate des Beispiels B2a bis B2e und B3, Retentat des nichterfindungsgemäßen Beispiels VB3) bzw. 0,1 % und 0,2 % und 0,3 % und 0,4 % (unfiltriertes Polymer) dosiert. Mit Summenparametern wird aus diesen 8 Messungen die relative Aufwandmenge an Retentat zum Erzielen des gleichen anwendungstechnischen Ergebnisses wie mit unfiltriertem Polymer berechnet, wobei die jeweilige Polymermenge als Feststoff gerechnet wird. Die Daten und Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Eduktkonzentration und Produkteigenschaften nach 2 Stufen

| | Konzentration
Edukt | Abtrennung | Feststoff
Retentat | Viskosität
Retentat ¹⁾ | Relative
Aufwand-
menge ²⁾ |
|-----|------------------------|------------|-----------------------|--------------------------------------|---|
| B2a | 6,3 % | 53 % | 14,2 % | 183 mPas | 53 % |
| B2b | 5,0 % | 55 % | 13,8 % | 190 mPas | 51 % |
| B2c | 4,2 % | 55 % | 13,1 % | 198 mPas | 51 % |
| B2d | 3,6 % | 56 % | 12,0 % | 159 mPas | 52 % |
| B2e | 3,1 % | 54 % | 10,2 % | 102 mPas | 50 % |
| B3 | 9,0 % | 54 % | 10,5 % | 136 mPas | 53 % |
| VB3 | - (Batch) | 54 % | 14,5 % | 850 mPas | 53 % |

¹⁾ Bestimmt nach Brookfield, 20 °C

²⁾ Menge an Polymeren, gerechnet als Feststoff zum Erzielen des gleichen anwendungstechnischen Effekts wie mit unfiltriertem Eduktpolymer; bestimmt wurde die relative Aufwandmenge an zwei Stoffmodellen aus dem Mittelwert der Messungen der Entwässerungszeit nach Schopper-Riegler und der optischen Durchlässigkeit des Siebwassers.

VI. Kopplung der kontinuierlichen Ultrafiltration mit kontinuierlicher umgekehrter Osmose

In der Laborapparatur wurde eine Membrantestzelle verwendet, die zur Aufnahme von Flachmembranen geeignet ist. Die Membranfläche betrug 80 cm², der Retentatströmungskanal war 40 mm breit und 1,2 mm hoch und mit einem Spacer bestückt. Die Zelle ist damit der Scaledown eines Wickelmodules. Die Zelle war folgendermaßen in einen Umpumpkreis integriert:

- Kreislaufbehälter
- Hochdruckpumpe
- Wärmetauscher
- Zelle
- 5 - Druckhalteventil
- Kreislaufbehälter

Der Holdup des Kreises betrug ca. 2,5 l.

- 10 Im Kreis wurden der Durchfluss durch die Zelle, die Temperatur und die Drücke vor und nach der Zelle gemessen. Geregelt wurde die Temperatur (über den Wärmetauscher), der Durchfluss (über die Drehzahl der Pumpe) und der Druck von der Zelle (mit dem Druckhalteventil). Die Bestimmung des Permeatflusses
- 15 erfolgte mittels Wägung.

- Gesteuert über eine Standregelung im Kreislaufbehälter konnte Feedlösung (Permeat aus der Fraktionierung) in den Kreis eingespeist und mittels einer regelbaren Pumpe Retentat aus dem
- 20 Kreis entnommen werden.

- Der Pumpkreis wurde bis zur Standhaltung mit Feedlösung gefüllt und die reverse Osmose gestartet. Folgende Prozessparameter wurden eingehalten:

- 25
- Druck vor der Zelle = 50 bar
 - Temperatur im Kreis = 50 °C
 - Durchfluss durch die Zelle = 66 l/h
(Membranüberströmung = 0,38 m/s)

- 30 In einer ersten Phase erfolgte dann die Aufkonzentration auf den gewünschten Endfestgehalt durch Permeatabnahme und standgeregelte Nachdosierung von Feedlösung in den Kreis. Danach wurde auf kontinuierlichen Feed & Bleed-Betrieb umgestellt.

- 35 D. h. es wurde Permeat und Retentat ausgeschleust und Feedlösung standgeregelt nachdosiert. Die Retentatabnahme wurde dabei so eingeregelt, dass der Festgehalt im Kreis auf dem gewünschten Wert gehalten wurde.

- 40 Zur Simulierung einer zweistufigen Feed & Bleed-Kaskade wurde Retentat ein zweites Mal wie oben beschrieben als Feedlösung eingesetzt.

- Nach Gleichgewichtseinstellung erfolgte die Aufnahme aller
- 45 Messdaten für den Feed & Bleed-Betrieb.

Die mit den verschiedenen Membranen erhaltenen Messdaten sind in Tabelle 5 dargestellt:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 5: Ergebnisse der kontinuierlichen Permeatkonzentration mittels Membranverfahren

| Membran | Stufe | Start-Bedingungen | | Feed&Bleed-Daten | | | | | |
|---------------|-------|-------------------|--|--------------------|----------|---------|-------------------|---------|-------------------------|
| | | Feed-Konz. [%] | Permeat-fluss bei Feed-Konz. [kg/m² h] | Mengenstrom [kg/h] | | | Konzentration [%] | | Permeat-fluss [kg/m² h] |
| | | | | Feed | Retentat | Permeat | Retentat | Permeat | |
| Desal 5DK | 1 | 4,2 | 119 | 0,254 | 0,052 | 0,202 | 20,2 | 0,078 | 25,2 |
| Desal 5DK | 1 | 3,9 | 122 | 0,173 | 0,028 | 0,145 | 23,6 | 0,085 | 18,1 |
| Desal 5DK | 1 | 4,2 | 115 | 0,897 | 0,366 | 0,531 | 10,2 | 0,061 | 66,4 |
| | 2 | 10,2 | 66,4 | 0,396 | 0,198 | 0,198 | 20,4 | 0,077 | 24,8 |
| Desal G 10 | 1 | 3,8 | 73 | 0,201 | 0,039 | 0,162 | 19,3 | 0,099 | 20,2 |
| Osmonics HO51 | 1 | 4,0 | 139 | 0,363 | 0,080 | 0,283 | 16,8 | 0,419 | 35,4 |

NF-Membran = Desal 5DK (Polyamid), UF-Membran = Desal G 10 (Polyamid), Osmonics HO51 (Polysulfon)

Tabelle 6: Ergebnisse der Polymerfraktionierung (Ultrafiltration)

| | Membranmodule | | | | | Polymergehalt | | PTMF ²⁾
[kg/m ² h] | MA ⁴⁾ | Abtrennung
[%] | Fahrweise ³⁾ | Temperatur
[°C] |
|------|-----------------|-------------------------|-----------------------------|---------------|--------------|-----------------|------|---|------------------|-------------------|-------------------------|--------------------|
| | Stufen-
zahl | Ø ¹⁾
[mm] | Fläche
[m ²] | Länge
[cm] | Edukt
[%] | Retentat
[%] | | | | | | |
| VB1a | 1 | 1 | 0,042 | 36,2 | 12,5 | 10,2 | 0,50 | 4,0 | 53 | verd. | 60 | |
| VB1b | 1 | 1 | 0,042 | 36,2 | 12,5 | 8,7 | 0,35 | 4,0 | 56 | konz. | 60 | |
| VB2a | 1 | 1 | 0,56 | 127 | 12,3 | 9,7 | 0,53 | 2,5 | 60 | verd. | 65 | |
| VB2b | 1 | 1 | 0,56 | 127 | 16 | 10,5 | 0,48 | 1,5 | 56 | konz. | 65 | |
| VB3 | 1 | 1 | 64,0 | 127 | 12,5 | 14,5 | 0,20 | 2,3 | 54 | verd. | 65 | |
| B1a | 4 | 1 | 0,56 (x4) | 127 | 6,2 | 10,5 | 0,34 | 3,4 | 58 | kont.
verd. | 65 | |
| B1b | 4 | 1 | 0,56 (x4) | 127 | 10,6 | 10,8 | 0,47 | 1,2 | 54 | kont.
konz. | 65 | |
| B2a | 2 | 1 u. 2 | 0,56 u. 0,44 | 127 | 6,3 | 14,2 | 0,32 | 1,0 | 53 | kont. | 65 | |
| B2b | 2 | 1 u. 2 | 0,56 u. 0,44 | 127 | 5,0 | 13,8 | 0,27 | 1,5 | 55 | kont. | 65 | |
| B2c | 2 | 1 u. 2 | 0,56 u. 0,44 | 127 | 4,2 | 13,1 | 0,26 | 2,0 | 56 | kont. | 65 | |
| B2d | 2 | 1 u. 2 | 0,56 u. 0,44 | 127 | 3,6 | 12,0 | 0,23 | 2,5 | 54 | kont. | 65 | |
| B2e | 2 | 1 u. 2 | 0,56 u. 0,44 | 127 | 3,1 | 10,2 | 0,19 | 3,0 | 54 | kont. | 65 | |
| B3 | 4 | 1 | 0,56 (x4) | 127 | 9,0 | 10,5 | 0,44 | 1,6 | 54 | kont.
konz. | 65 | |

1) Durchmesser der Hohlfasern

2) durchschnittlicher Polymertransmembranfluss

- 3) v rd. = verdünnt; konz. = konzentriert; kont. = kontinuierlich
- 4) MA = Massenaustausch, normiert auf 12%ige Eduktlösung (benötigte kg H₂O pro kg Eduktlösung)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Fraktionierung von in Wasser löslichen oder
5 dispergierbaren aminogruppenhaltigen synthetischen Polymeren mit breiter Molmassenverteilung durch Ultrafiltration, wobei man die zu fraktionierende Polymerlösung oder -dispersion kontinuierlich so in einen Ultrafiltrationskreislauf mit mindestens einer Ultrafiltrationseinheit einspeist und Retentat
10 mit einer engeren Molmassenverteilung und Permeat kontinuierlich so austrägt, dass sich der Ultrafiltrationskreislauf im Wesentlichen in einem stationären Zustand befindet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man ein wässriges Medium mit
15 einem Polymergehalt von 3 bis 30 Gew.-% einspeist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man ein Retentat mit einem Polymergehalt von größer als 5 Gew.-% aus dem Kreislauf
20 austrägt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man
20 bis 90 Gew.-% des eingesetzten Polymeren als Permeat abtrennt.
- 25 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Ultrafiltration an Membranen mit einer Trenngrenze für Polymere mit Molmassen von mindestens 1 000 bis 500 000 oder an Membranen mit einem Porendurchmesser von 0,01 bis 10 µm
30 durchführt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man mehrere hintereinander geschaltete Ultrafiltrationskreisläufe verwendet.
- 35 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Membranen in Form von Rohren, Hohlfasern, Plattengeräten, Hohlfasermodulen, Kissenmodulen oder Spiralwickelmodulen einsetzt.
- 40 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Ultrafiltration bei einem Eingangsdruck im Bereich von 1 bis 20 bar durchführt.

33

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Ultrafiltration bei einem Transmembrandruck im Bereich von 0,5 bis 10 bar durchführt.
- 5 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man die Ultrafiltration bei einer Anströmung von 0,01 bis 10 m/s durchführt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man
10 bei einer mehrstufigen Ultrafiltration auf der letzten Stufe Ultrafiltrationseinheiten mit einem größeren Durchmesser bzw. einer größeren Kanalweite einsetzt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die
15 aminogruppenhaltigen Polymeren ausgewählt sind unter Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, Polyalkylenglykolpolyaminen, mit Ethylenimin gepropften und anschließend mit mindestens bifunktionellen Vernetzern umgesetzten Polyamidoaminen und Gemischen und Copolymerisaten davon.
- 20 13. Aminogruppenhaltiges synthetisches Polymer, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 in Form des Retentats oder eines Konzentrats davon oder in Form eines aus dem Retentat gewonnenen Polymers.
- 25 14. Verwendung der in dem nach einem Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 13 erhaltenen Retentat enthaltenen Polymeren als Retentions-, Entwässerungs- und/oder Fixiermittel bei der Herstellung von Papier, als Promotor bei der Leimung von Papier mit
30 Alkyldiketenen, als Flockungsmittel für Klärschlämme, als Haftvermittler bei der Herstellung von Verbundfolien, als Additiv in Haar- und Hautpflegemittel und als Mittel zur Immobilisierung von anionischen Wirkstoffen.
- 35 15. Verfahren zur Fraktionierung von in Wasser löslichen oder dispergierbaren synthetischen aminogruppenhaltigen Polymeren durch Ultrafiltration, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:
- 40 a) Kontinuierliches Leiten der Polymerlösung oder -dispersion zu einer Ultrafiltrationseinheit,
- b) Auftrennen der Polymerlösung oder -dispersion in der Ultrafiltrationseinheit in ein Permeat und ein Retentat,
- 45 c) Ausleiten des Permeats aus dem Verfahren,

34

- 5 d) Austragen eines Teils des Retentats aus dem Verfahren;
 Vermischen des anderen Teils des Retentats mit der Polymerlösung oder -dispersion in Schritt a) und gegebenenfalls im Wesentlichen polymerfreiem wässrigem Medium und Leiten des Gemischs zu der Ultrafiltrationseinheit.
- 10 16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei der in d) ausgetragene Teil des Retentats einer weiteren Fraktionierung nach einem Verfahren mit den Schritten a) bis d) unterworfen wird.
- 15 17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, wobei das Verfahren eine vorgeschaltete Anfahrphase umfasst, die folgende Schritte aufweist:
- 15 a) Kontinuierliches Leiten der Polymerlösung oder -dispersion zu einer Ultrafiltrationseinheit,
- b) Auftrennen der Polymerlösung oder -dispersion in der Ultrafiltrationseinheit in ein Permeat und ein Retentat,
- 20 c) Ausleiten des Permeats aus dem Verfahren,
- d) Vermischen des gesamten Retentats mit der Polymerlösung oder -dispersion im Schritt a) und gegebenenfalls mit im Wesentlichen polymerfreiem Medium und Leiten des Gemischs zu der Ultrafiltrationseinheit, bis im Retentat der gewünschte Fraktionierungsgrad erreicht ist.
- 25

30

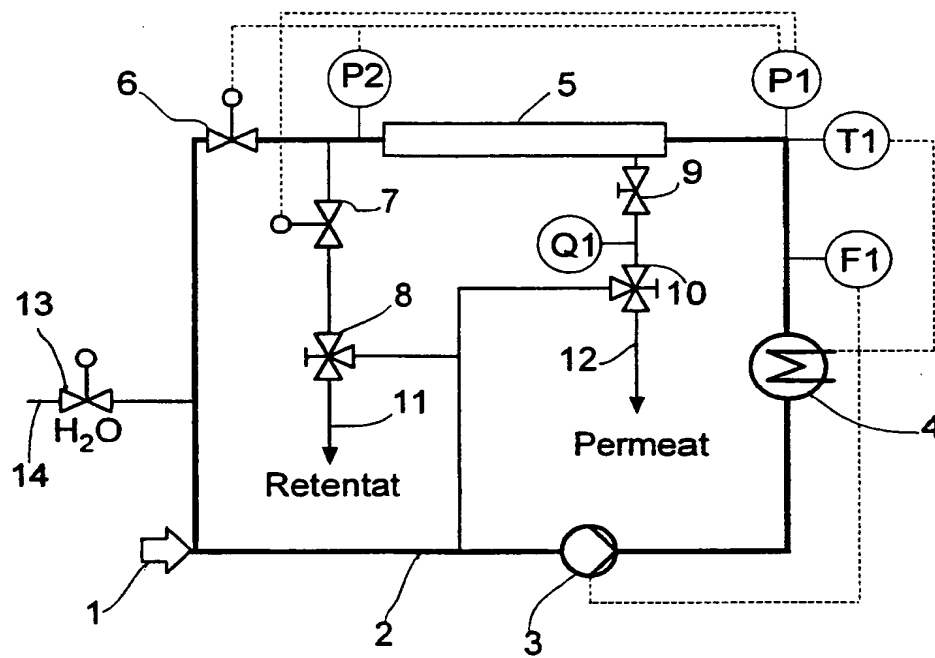
35

40

45

FIG. 1

1/2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/EP 00/04140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D61/14 C08G73/00 C08G73/02 D21H21/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C08G D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|------------------------|
| X | WO 97 25367 A (BASF AG ET AL.)
17 July 1997 (1997-07-17)
cited in the application | 13, 14 |
| A | page 6, line 25 - line 30; claims; example 2 | 1-12,
15-17 |
| X | EP 0 442 866 B (EKA NOBEL AB)
28 August 1991 (1991-08-28)
cited in the application | 1-3, 5, 7,
8, 12-14 |
| X | US 4 144 123 A (E. SCHARF ET AL.)
13 March 1979 (1979-03-13)
cited in the application | 13, 14 |
| | claims | |
| | ---
-/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 August 2000

Date of mailing of the international search report

11/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

PCT/EP 00/04140

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | <p>EP 0 512 175 A (ROHM & HAAS)
 11 November 1992 (1992-11-11)
 claims</p> <p>-----</p> | 1-17 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04140

| Patent document
cited in search report | | Publication
date | Patent family
member(s) | Publication
date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9725367 | A | 17-07-1997 | DE 19600366 A | 10-07-1997 |
| | | | DE 19621300 A | 04-12-1997 |
| | | | AT 186932 T | 15-12-1999 |
| | | | AU 711553 B | 14-10-1999 |
| | | | AU 1309497 A | 01-08-1997 |
| | | | BR 9706970 A | 06-04-1999 |
| | | | CA 2240466 A | 17-07-1997 |
| | | | CN 1212713 A | 31-03-1999 |
| | | | DE 59700753 D | 30-12-1999 |
| | | | EP 0873371 A | 28-10-1998 |
| | | | ES 2140954 T | 01-03-2000 |
| | | | JP 2000505124 T | 25-04-2000 |
| | | | NO 983128 A | 07-09-1998 |
| | | | NZ 325851 A | 29-06-1999 |
| | | | PT 873371 T | 31-05-2000 |
| | | | US 6056967 A | 02-05-2000 |
| EP 0442866 | B | 28-08-1991 | SE 456244 B | 19-09-1988 |
| | | | AT 107937 T | 15-07-1994 |
| | | | CA 1326637 A | 01-02-1994 |
| | | | DE 3750168 D | 04-08-1994 |
| | | | DE 3750168 T | 20-10-1994 |
| | | | EP 0442866 A | 28-08-1991 |
| | | | ES 2005758 A | 16-03-1989 |
| | | | FI 893453 A,B, | 17-07-1989 |
| | | | JP 7074257 B | 09-08-1995 |
| | | | JP 2501934 T | 28-06-1990 |
| | | | NO 884141 A,B, | 18-11-1988 |
| | | | SE 8700187 A | 20-07-1988 |
| | | | WO 8805444 A | 28-07-1988 |
| | | | US 5009789 A | 23-04-1991 |
| US 4144123 | A | 13-03-1979 | DE 2434816 A | 05-02-1976 |
| | | | AT 350272 B | 25-05-1979 |
| | | | AT 559275 A | 15-10-1978 |
| | | | AU 8280075 A | 13-01-1977 |
| | | | BE 831481 A | 19-01-1976 |
| | | | CA 1058794 A | 17-07-1979 |
| | | | CH 616170 A | 14-03-1980 |
| | | | DE 2515760 A | 21-10-1976 |
| | | | FI 752009 A,B, | 20-01-1976 |
| | | | FR 2330799 A | 03-06-1977 |
| | | | GB 1509967 A | 10-05-1978 |
| | | | JP 1121468 C | 12-11-1982 |
| | | | JP 51084895 A | 24-07-1976 |
| | | | JP 57005813 B | 02-02-1982 |
| | | | NL 7508636 A,B, | 21-01-1976 |
| | | | NO 752474 A,B, | 20-01-1976 |
| | | | SE 450958 B | 17-08-1987 |
| | | | SE 7508201 A | 20-01-1976 |
| EP 0512175 | A | 11-11-1992 | US 5055197 A | 08-10-1991 |
| | | | AU 8249791 A | 08-10-1992 |
| | | | CA 2048483 A | 06-10-1992 |
| | | | CN 1065464 A | 21-10-1992 |
| | | | IL 99199 A | 31-07-1994 |
| | | | JP 5097913 A | 20-04-1993 |
| | | | NZ 239392 A | 26-05-1993 |

information on patent family members

PCT/EP 00/04140

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D61/14 C08G73/00 C08G73/02 D21H21/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D C08G D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|------------------------|
| X | WO 97 25367 A (BASF AG ET AL.)
17. Juli 1997 (1997-07-17)
in der Anmeldung erwähnt | 13, 14 |
| A | Seite 6, Zeile 25 - Zeile 30; Ansprüche;
Beispiel 2 | 1-12,
15-17 |
| X | EP 0 442 866 B (EKA NOBEL AB)
28. August 1991 (1991-08-28)
in der Anmeldung erwähnt | 1-3, 5, 7,
8, 12-14 |
| X | US 4 144 123 A (E. SCHARF ET AL.)
13. März 1979 (1979-03-13)
in der Anmeldung erwähnt | 13, 14 |
| | Ansprüche | |
| | ---
-/-- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. August 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | EP 0 512 175 A (ROHM & HAAS)
11. November 1992 (1992-11-11)
Ansprüche
----- | 1-17 |

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04140

| Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument | | Datum der
Veröffentlichung | Mitglied(er) der
Patentfamilie | | Datum der
Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------------|
| WO 9725367 | A | 17-07-1997 | DE | 19600366 A | 10-07-1997 |
| | | | DE | 19621300 A | 04-12-1997 |
| | | | AT | 186932 T | 15-12-1999 |
| | | | AU | 711553 B | 14-10-1999 |
| | | | AU | 1309497 A | 01-08-1997 |
| | | | BR | 9706970 A | 06-04-1999 |
| | | | CA | 2240466 A | 17-07-1997 |
| | | | CN | 1212713 A | 31-03-1999 |
| | | | DE | 59700753 D | 30-12-1999 |
| | | | EP | 0873371 A | 28-10-1998 |
| | | | ES | 2140954 T | 01-03-2000 |
| | | | JP | 2000505124 T | 25-04-2000 |
| | | | NO | 983128 A | 07-09-1998 |
| | | | NZ | 325851 A | 29-06-1999 |
| | | | PT | 873371 T | 31-05-2000 |
| | | | US | 6056967 A | 02-05-2000 |
| EP 0442866 | B | 28-08-1991 | SE | 456244 B | 19-09-1988 |
| | | | AT | 107937 T | 15-07-1994 |
| | | | CA | 1326637 A | 01-02-1994 |
| | | | DE | 3750168 D | 04-08-1994 |
| | | | DE | 3750168 T | 20-10-1994 |
| | | | EP | 0442866 A | 28-08-1991 |
| | | | ES | 2005758 A | 16-03-1989 |
| | | | FI | 893453 A,B, | 17-07-1989 |
| | | | JP | 7074257 B | 09-08-1995 |
| | | | JP | 2501934 T | 28-06-1990 |
| | | | NO | 884141 A,B, | 18-11-1988 |
| | | | SE | 8700187 A | 20-07-1988 |
| | | | WO | 8805444 A | 28-07-1988 |
| | | | US | 5009789 A | 23-04-1991 |
| US 4144123 | A | 13-03-1979 | DE | 2434816 A | 05-02-1976 |
| | | | AT | 350272 B | 25-05-1979 |
| | | | AT | 559275 A | 15-10-1978 |
| | | | AU | 8280075 A | 13-01-1977 |
| | | | BE | 831481 A | 19-01-1976 |
| | | | CA | 1058794 A | 17-07-1979 |
| | | | CH | 616170 A | 14-03-1980 |
| | | | DE | 2515760 A | 21-10-1976 |
| | | | FI | 752009 A,B, | 20-01-1976 |
| | | | FR | 2330799 A | 03-06-1977 |
| | | | GB | 1509967 A | 10-05-1978 |
| | | | JP | 1121468 C | 12-11-1982 |
| | | | JP | 51084895 A | 24-07-1976 |
| | | | JP | 57005813 B | 02-02-1982 |
| | | | NL | 7508636 A,B, | 21-01-1976 |
| | | | NO | 752474 A,B, | 20-01-1976 |
| | | | SE | 450958 B | 17-08-1987 |
| | | | SE | 7508201 A | 20-01-1976 |
| EP 0512175 | A | 11-11-1992 | US | 5055197 A | 08-10-1991 |
| | | | AU | 8249791 A | 08-10-1992 |
| | | | CA | 2048483 A | 06-10-1992 |
| | | | CN | 1065464 A | 21-10-1992 |
| | | | IL | 99199 A | 31-07-1994 |
| | | | JP | 5097913 A | 20-04-1993 |
| | | | NZ | 239392 A | 26-05-1993 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04140

| Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument | Datum der
Veröffentlichung | Mitglied(er) der
Patentfamilie | Datum der
Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0512175 A | | ZA 9106414 A | 30-12-1992 |